Über das Verhalten
der
Untersalpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doctorwürde
vorgelegt
der hohen philosophischen Facultät
der
Universität Zürich
von

Ezéchiel Weintraub
aus Mohilew (Russland).

Begutachtet von den Herren:

Prof. Dr. Werner.
Prof. Dr. Lunge.

Berlin.
Verlagsbuchhandlung von Julius Springer.
1899.

Über das Verhalten
der
Untersalpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Zürich

von

Ezéchiel Weintraub
aus Mohilew (Russland).

Begutachtet von den Herren:

Prof. Dr. Werner.

Prof. Dr. Lunge.

Berlin.
Verlagsbuchhandlung von Julius Springer.
1899.

Meinen Eltern

in kindlicher Liebe gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507217_0076

Die vorliegende Arbeit wurde im technisch-chemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums, an dem ich als Assistent thätig war, ausgeführt.

Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Prof. Dr. G. Lunge meinen bleibenden Dank aus für das Wohlwollen, das er mir stets entgegengebracht, und das Interesse, das er an meiner Arbeit genommen hat.

Über das Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure.

Einleitung.

Das Verhalten der Oxyde des Stickstoffs zur Schwefelsäure ist, hauptsächlich wegen seiner Bedeutung für die Theorie der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Wenn durch diese Arbeiten das Verhalten des Stickoxyduls, des Stickoxyds und des Salpetrigsäureanhydrids zur Schwefelsäure vollständig klargelegt wurde, so kann doch nicht dasselbe gesagt werden betreffend die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Stickstofftetroxyd, N_2O_4. Die älteren Untersuchungen über diesen Gegenstand leiden sämmtlich an der Unkenntniss der Natur des auf diesem Gebiete wichtigsten Körpers — der Nitrosylschwefelsäure —, und es wird daher genügen, um den bis jetzt bekannten Thatbestand darzulegen, nur auf die neueren Forschungen von Cl. Winkler und Lunge näher einzugehen.

In seiner Abhandlung „Über das Verhalten der Säuren des Stickstoffs zur Schwefelsäure" leitet Lunge[1]) aus seinen Versuchen folgende Hauptergebnisse ab:

Satz I. „Die Untersalpetersäure kann als solche in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theil der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure gibt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst nach der Gleichung:

$$N_2O_4 + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!SO_2 = SO_2\!<\!\!\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} + HNO_3."$$

Satz II. „Die Nitrosylschwefelsäure löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Über diese Grenze hinaus macht sich eine gelbliche Farbe bemerklich, und der Überschuss der Nitrosylschwefelsäure scheint lose gebunden zu sein."

Durch diese beiden Sätze wird das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure von verschiedenem Verdünnungsgrad auf das der Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure zurückgeführt. Die von Lunge angewandte Methode bestand im Erwärmen der mit Untersalpetersäure versetzten Schwefelsäure. Ändert sich nach längerem Erhitzen der Reductionswerth der Mischung (mittels $KMnO_4$ bestimmt) nicht, so ist es ein Beweis dafür, dass die Untersalpetersäure in Form von Nitrosylschwefelsäure quantitativ gebunden war, denn vorhandene „freie" Untersalpetersäure müsste entwichen sein. Bei der concentrirten Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84 war dies unter den Umständen, unter welchen die Lunge'schen Versuche angestellt waren, fast genau der Fall. Beim Erwärmen der Mischungen von Untersalpetersäure mit Schwefelsäuren von geringerer Grädigkeit, besonders unter 1,65 specifisches Gewicht, ändert sich ihr Reductionswerth. Lunge glaubt aber auch in diesen letzteren Mischungen die Existenz freier Untersalpetersäure nicht annehmen zu müssen, sondern erklärt ihre Instabilität, nach Satz II, durch die Instabilität der Nitrosylschwefelsäure selbst in verdünnter Schwefelsäurelösung. Sämmtliche Versuche Lunge's wurden in der Weise angestellt, dass nur relativ sehr geringe Mengen Untersalpetersäure der Schwefelsäure zugesetzt wurden; beispielsweise kamen auf je 100 cc der concentrirten Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84 gewöhnlich 2 und höchstens 5 cc Untersalpetersäure. Diese Versuche von Lunge stehen teilweise im Widerspruch mit denen von Winkler[1]), die zeitlich den Lunge'

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung der Arbeiten Lunge's über den hier behandelten Gegenstand findet sich in dessen „Handbuch der Sodaindustrie", 2. Aufl. Band I. S. 132 f.

[1]) Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken (Freiberg 1867).

schen vorangehen. Nach Winkler zeigt eine Mischung von 66° Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte eine gelbrothe Farbe, stösst rothe Dämpfe aus und lässt beim Erwärmen gasförmige Untersalpetersäure stürmisch entweichen; der grösste Theil der Untersalpetersäure entweicht auf diese Weise; der Rückstand verhält sich allerdings wie eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure. Winkler schloss aus seinen damaligen Versuchen, dass die Untersalpetersäure sich mit der concentrirten Schwefelsäure nur mechanisch mischt, oder allenfalls an die Schwefelsäure nur „lose“ gebunden ist. Erst beim Erhitzen soll ein kleiner Theil der hinzugefügten Untersalpetersäure in Sauerstoff und salpetrige Säure zerfallen, welch letztere mit der Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure zusammentritt. Bei verdünnteren Schwefelsäuren soll dagegen dieser letztere Umstand nicht eintreten, und schon bei der von 60° B. alle hinzugefügte Untersalpetersäure beim Erhitzen vollständig entweichen und der Rückstand nicht mehr Chamäleon entfärben.

Wenn auch diese letztere Beobachtung durch die späteren Versuche von Lunge[2]) als widerlegt angesehen werden muss, womit die darauf gebauten Schlüsse von selbst hinfällig werden, so blieben doch einige Thatsachen, wie die des stürmischen Entweichens der Untersalpetersäure aus concentrirter Schwefelsäurelösung, übrig, welche nicht direct durch den von Lunge aufgestellten Hauptsatz I erklärt werden können. Da Winkler's Versuche nur qualitativer Natur waren, so nimmt Lunge an, dass der von Winkler beobachtete Zustand erst dann eintritt, wenn das Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält als das stärkste von ihm bei seinen Versuchen verwendete. Diese Annahme schliesst schon an sich implicite ein, dass der Satz über die Umwandlung der Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure bei Berührung mit Schwefelsäure nur eine begrenzte Giltigkeit hat, und er würde daher besser in folgende genauere Form zu fassen sein: „Die ersten Antheile der zur Schwefelsäure hinzugefügten Untersalpetersäure werden von der ersteren quantitativ in Form von Nitrosylschwefelsäure unter Freiwerden von Salpetersäure gebunden; über eine bestimmte Grenze aber hinaus, die man als Sättigungsgrenze der Schwefelsäure für Untersalpetersäure bezeichnen könnte, löst sich die letztere nunmehr unverändert in der überschüssigen Schwefelsäure auf.“

Der Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen war nun, die Annahme einer solchen Sättigungsgrenze zu prüfen und, wenn möglich, diese Grenze für Säuren verschiedener Concentration zu bestimmen. Es stellte sich aber im Laufe der Untersuchungen heraus, dass eine solche Sättigungsgrenze nicht vorhanden ist, und dass eine zusammenfassende Erklärung der hier vorliegenden Erscheinungen in ganz anderen Verhältnissen zu suchen ist. Das Gleichgewicht in Mischungen von Untersalpetersäure und Schwefelsäure erwies sich als ein dynamisches, als ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen nach dem Schema:

$$H_2SO_4 + N_2O_4 \rightleftarrows SO_5NH + HNO_3.$$

Die Umsetzung im Sinne der Reaction von links nach rechts ist nur eine begrenzte in Folge der sich bei der Reaction bildenden Salpetersäure, die ihrerseits auf Nitrosylschwefelsäure zu reagiren vermag unter Rückbildung von H_2SO_4 und freier N_2O_4. Die vorliegende Arbeit enthält im Wesentlichen diejenigen Versuche, die zur Annahme des oben beschriebenen Gleichgewichts führen und in dieser Annahme ihre ungezwungene Deutung finden. Die hier beschriebenen Versuche können aber auch nichts mehr als den Nachweis der Existenz des Gleichgewichtszustandes erbringen. Das nähere Studium des Gleichgewichts, der Beweis der Giltigkeit des Massenwirkungsgesetzes und die Bestimmung der auftretenden Zahlencoëfficienten erfordern ganz andere Überlegungen, die zum Theil auf einem neuen Princip beruhen. Auf die ausführliche Darlegung dieses Princips, der mathematischen Überlegungen und der zu ihrer Bestätigung angestellten Versuche muss aber an dieser Stelle verzichtet werden.

Einige Vorversuche über das Verhalten gesättigter Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäuren vom spec. Gew. 1,84 und 1,710.

Für Beantwortung der Frage über den Zustand der Untersalpetersäure in Schwefelsäure ist von wesentlichem Nutzen eine Vergleichung des Verhaltens dieser Mischungen mit dem der Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäuren von verschiedener Grädigkeit. Da über das Verhalten der nicht concentrirten Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in verschiedenen Schwefelsäuren zahlreiche quantitative Versuche von Lunge,

[2]) Auch Winkler selbst, wie er Lunge brieflich mitgetheilt hat, hat bei Wiederholung seiner Versuche das zuletzt angeführte Resultat nicht mehr erhalten können.

Zaloziecki und Marchlewski[3]) vorliegen, wurden nur einige Versuche über das Verhalten der gesättigten Lösungen angestellt, die nur so weit wiedergegeben werden sollen, als sie für den hier zu behandelnden Gegenstand von Interesse sind.

A. Versuche mit Schwefelsäure von 66° B. Die verwendete Nitrosylschwefelsäure wurde nach einer der Methode von Streiff ähnlichen dargestellt durch Zersetzen unreiner Nitrosylschwefelsäure mit Wasser und Einleiten der entstehenden salpetrigen Dämpfe in conc. reine Schwefelsäure. Die auf diese Weise dargestellte Nitrosylschwefelsäure ist nur durch anhängende und durch Abpressen und Abtrocknen auf dem Thonteller nicht vollständig zu entfernende Schwefelsäure verunreinigt. Diese Verunreinigung ist aber bei der zur Löslichkeitsbestimmung angewandten Methode von keiner Bedeutung. Diese Methode bestand in Folgendem: In eine unbestimmte Menge Schwefelsäure wird eine ebenfalls unbestimmte Menge Nitrosylschwefelsäure so lange eingetragen, bis ein gewisser Theil der letzteren ungelöst zurückbleibt. Die von suspendirter Nitrosylschwefelsäure getrübte Flüssigkeit wird einige Tage in geschlossenem Gefäss stehen gelassen. Dabei klärt sie sich vollständig: die ungelöst gebliebene pulverige Nitrosylschwefelsäure verwandelt sich zum grössten Theil in prachtvolle Krystalle, die fest am Boden des Gefässes aufsitzen — ein schönes Beispiel für die Umwandlung eines Pulvers in Krystalle, bewirkt durch ihre verschiedene Löslichkeit im Lösungsmittel. Von der klaren Lösung wird ein Theil abpipettirt und in einem Maasskölbchen abgewogen. Man verdünnt mit reiner conc. Schwefelsäure bis zur Marke und bestimmt den Gehalt an Nitrosylschwefelsäure im Nitrometer und mittels Permanganat. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen ist zugleich ein Beweis für die Reinheit der angewandten Nitrosylschwefelsäure. Die Löslichkeitsbestimmung wurde bei 19° durchgeführt.

I. Versuch: Das Gewicht der entnommenen Lösung = 4,6745 g, mit conc. Schwefelsäure auf 100 cc verdünnt; 5 cc dieser Lösung entwickelten im Nitrometer 22,21 cc NO (red.), woraus sich die in den 100 cc enthaltene Nitrosylschwefelsäuremenge zu 2,5254 g berechnet. Zieht man das Gewicht der Nitrosylschwefelsäure vom Gewichte der Lösung ab, so erhält man das Gewicht der Schwefelsäure zu 4,6745 g — 2,5254 g = 2,1491 g Schwefelsäure, oder 1 g 66° Schwefelsäure löst $\frac{2,5254}{2,1491} = 1,1751$ g Nitrosylschwefelsäure auf (bei 19°). Bei der Titration derselben Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Chamäleon verbrauchten 50 cc Chamäleon 12,50 cc der Lösung, woraus sich die in den 100 cc Lösung enthaltene Nitrosylschwefelsäuremenge zu 2,5212 g, und das Gewicht der Schwefelsäure zu 2,1533 g berechnet; auf 1 g 66° Schwefelsäure kommen also 1,1709 g Nitrosylschwefelsäure.

II. Versuch mit einer von Neuem hergestellten gesättigten Lösung ergab mit dem Nitrometer: auf 1 g 66° Schwefelsäure 1,1757 g Nitrosylschwefelsäure und aus der Chamäleontitration 1,1682 g. Das Mittel der 4 Bestimmungen ist: dass 1,172 g Nitrosylschwefelsäure in 1 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 bei der Temperatur von 19° aufgelöst werden können. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ausserordentlich rasch zu. Das specifische Gewicht der gesättigten Lösung ist nahezu 1,89, woraus folgt, dass das Volum der Schwefelsäure sich mehr als verdoppelt.

Die nicht zu starken Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure sind vollständig farblos, und nur bei sehr hoher Concentration, die der Sättigung schon nahe ist, tritt eine schwache grünlich-gelbe Färbung auf. Die Atmosphäre in geschlossenem Gefäss zeigt aber auch bei der vollständig gesättigten Lösung keine Spur von Färbung.

Die grosse Stabilität der weniger starken Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure ist durch die früheren Versuche von Lunge nachgewiesen worden. Aber auch die gesättigte Lösung zeigt eine merkwürdige Stabilität. Mehrstündiges Erwärmen bei Temperaturen von 40° bez. 60° bewirkt keinen nennenswerthen Verlust an Stickstoff. Über 100° färbt sich allerdings die Lösung schwach grün (verdünnte Lösungen thun dies nicht) und es tritt ein schwaches Perlen eines Gases ein. Diese grüne Färbung ist um so intensiver (bis tief dunkelgrün), dauert aber eine um so kürzere Zeit, je höher die Temperatur ist. Bei 100° ist der Process noch nicht in einer Stunde vollendet; beim Erhitzen im Reagensgläschen über freier Flamme dauert er nur wenige Secunden; der Verlust an Stickstoff ist dabei aber variabel und schwankt zwischen 5 bis 8 Proc., je nach der Art des Erwärmens. Nachdem die grüne Färbung vorüber ist, tritt bei weiterem Erwärmen die von Lunge beschriebene gelbrothe Färbung auf, die beim Erkalten der Lösung wieder verschwindet.

B. Versuche mit Schwefelsäure von 60° Baumé (1,710 spec. Gew.). Die Löslichkeitsbestimmung wurde nach derselben

[1]) Zft. f. angew. Chemie 1891, Heft 2.

Methode wie bei der conc. Schwefelsäure ausgeführt. I. Versuch. Gewicht der entnommenen Lösung 4,8884 g; mit reiner conc. Schwefelsäure auf 100 cc verdünnt; 5cc lieferten im Nitrometer 14,23 cc NO (red.). Das in den 100 cc Mischung enthaltene Nitrosylschwefelsäure-Gewicht berechnet sich daraus zu 1,6181 g und die Schwefelsäuremenge zu 4,8884 — 1,6181 = 3,2703 g; oder 1 g Schwefelsäure von 60° B. löst bei 19° 0,4948 g Nitrosylschwefelsäure auf. Bei der Chamäleontitration verbrauchten 40 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung 15,77 cc der oben zu 100 cc ergänzten Lösung. Die Nitrosylschwefelsäure berechnet sich daraus zu 1,6107 g, die Schwefelsäuremenge zu 3,2777 g, oder 1 g Schwefelsäure von 60° B. löst 0,4914 g Nitrosylschwefelsäure auf.

II. Versuch mit einer von neuem bereiteten Lösung; das Nitrometer ergab 0,4944 g Nitrosylschwefelsäure für 1 g 60° Schwefelsäure. Das Mittel der drei Bestimmungen ist: dass 0,4935 g Nitrosylschwefelsäure in 1 g Schwefelsäure von 60° B. bei 19° aufgelöst werden können.

Die gesättigte Lösung ist wie bei der conc. Schwefelsäure schwach grünlich-gelb gefärbt; die Atmosphäre oberhalb der Lösung ist vollständig farblos. Die Stabilität der verdünnten Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure von 60° B. ist durch Versuche von Lunge und Zaloziecki nachgewiesen worden.

Folgender Versuch zeigt, dass auch die gesättigte Lösung beim Erwärmen auf 40° noch eine ausserordentlich grosse Stabilität aufweist und nur wenige Procente der anwesenden salpetrigen Säure in sehr langsamem Tempo fortgehen lässt.

Der Versuch wurde in folgender Art angestellt. Durch die in einer Mitscherlich'schen Vierkugelröhre befindliche gesättigte Lösung wurde aus einem Gasometer mittels Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure in regelmässigem Strome geleitet. Der Apparat mit der Lösung befand sich in einem grossen Gefäss mit Wasser, dessen Temperatur constant auf 40° gehalten wurde. Die Kohlensäure mit den aus der Lösung mitgenommenen Salpetrigsäuredämpfen strich dann durch ein Zehnkugelrohr, das zum Auffangen der salpetrigen Säure mit conc. Schwefelsäure beschickt war.

47,9210 g der im Versuch II benutzten Lösung wurden in die Mitscherlich'sche Kugelröhre gebracht und während 12 Stunden Kohlensäure in geregeltem Strome (4 *l* für 1 Stunde) durch die Flüssigkeit geführt. Wie sich aus den im Versuch II mitgetheilten Analysendaten ergibt, enthielt die in den Apparat gebrachte Lösung 4,7439 g N_2O_3. Nach 12-stündigem Durchleiten wurde die vorgelegte Schwefelsäure zu 100 cc ergänzt und analysirt. 40 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung verbrauchten 30,77 cc der Mischung, woraus sich die gesammte fortgegangene Salpetrigsäuremenge zu 0,2470 g berechnet. Dieser Verlust macht 5,20 Proc. der vorhanden gewesenen salpetrigen Säure aus. Der Versuch wurde weiter fortgesetzt und noch während 9 Stunden Kohlensäure bei 40° durch die Lösung geführt. Die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte 83,18 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung entsprechend 0,1581 g N_2O_3 gleich 3,33 Proc. der ursprünglich vorhanden gewesenen salpetrigen Säure. Der Vorgang war noch nicht abgeschlossen und bei weiterem Durchleiten der Kohlensäure ging noch immer salpetrige Säure fort. Das Verhalten der Lösung beim Erwärmen im Gasstrom ist vielleicht folgendermaassen zu erklären. Die salpetrige Säure verdankt ihre Entstehung der Einwirkung des in der Schwefelsäure von 60° B. vorhandenen Wassers. Neben grossen Mengen von Nitrosylschwefelsäure finden sich daher in der Lösung auch Spuren freier salpetriger Säure. Der Kohlensäurestrom, indem er die freie salpetrige Säure entfernt, stört unaufhörlich das Gleichgewicht und ruft eine erneute Bildung von salpetriger Säure hervor. Der Nachweis, dass es sich dem so verhält und das Studium dieses Gleichgewichtszustandes in diesem Falle, wie bei den noch verdünnteren Säuren, ist durch die bekannten Methoden kaum zu bewerkstelligen. Vielleicht wird sich das Princip, auf das am Schlusse der Einleitung hingewiesen und das zunächst nur für Gemische von Untersalpetersäure und Schwefelsäure durchgeführt wurde, auch hier mit Erfolg anwenden lassen.

Über das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84.

Die zu diesen Versuchen benutzte Untersalpetersäure wurde nach der Methode von Gay-Lussac dargestellt durch Erhitzen von scharf getrocknetem Bleinitrat und Verdichten der Dämpfe in einer durch eine Kältemischung gekühlten U-Röhre. Die so erhaltene Flüssigkeit enthält, wenn man die Dämpfe zu verdichten beginnt erst nachdem sie sich eine gewisse Zeit lang entwickelt hatten, nur Spuren von Salpetersäure.

Um die Erscheinungen zu beobachten, die beim Zusetzen von Untersalpetersäure zur Schwefelsäure eintreten, geht man am besten von kleinen Mengen der letzteren,

etwa 10 bis 20 cc aus. Die Schwefelsäure befindet sich zweckmässig in einem Maasskölbchen; nach jedem Zusatz von Untersalpetersäure schliesst man das Kölbchen und schüttelt den Inhalt tüchtig um, wodurch auch die Untersalpetersäure-Dämpfe absorbirt werden. Da die Schwefelsäure sich dabei ziemlich erwärmt, thut man gut, das Kölbchen von Zeit zu Zeit zu kühlen. Setzt man nun zu 10 cc conc. Schwefelsäure aus einer Bürette Untersalpetersäure hinzu, so werden die ersten 2 cc absorbirt, wobei die Flüssigkeit farblos bleibt; erst auf Zusatz von 2,5 bis 3 cc Untersalpetersäure, wenn die Lösung etwas mehr als 20 Proc. N_2O_4 vom Gewichte der Schwefelsäure enthält, beginnt die letztere sich schwach gelblich zu färben; zugleich nimmt auch die über der Schwefelsäure im Kölbchen befindliche Atmosphäre eine schwache gelblichrothe Färbung an. Auf weiteren Zusatz von Untersalpetersäure verstärkt sich die Färbung der Flüssigkeit und noch mehr die der Atmosphäre; die hinzugefügte Untersalpetersäure mischt sich immer schwieriger mit der Schwefelsäure, bildet zuerst gelblichrothe Tropfen, die erst nach tüchtigem Umschütteln verschwinden. Endlich gelangt man zu einem Punkte, wo die Untersalpetersäure sich nicht mehr mit der Schwefelsäure mischt, und beim Stehenlassen sammelt sich die überschüssige Untersalpetersäure als rothe Schicht über der weniger gefärbten gelblich rothen Schwefelsäure an.

Eine mit Untersalpetersäure bis zu diesem Punkte versetzte Schwefelsäure stellt eine übersättigte Lösung von Nitrosylschwefelsäure dar. Nach einiger Zeit beginnen sich aus ihr prachtvolle charakteristische Nitrosylschwefelsäure-Krystalle abzuscheiden, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Ein handgreiflicherer Beweis der Bildung von Nitrosylschwefelsäure beim Vermischen von Untersalpetersäure mit Schwefelsäure ist unmöglich; doch ist die Thatsache nicht neu. Schon ältere Autoren[4]) bedienen sich ihrer zur Darstellung von Nitrosylschwefelsäure, wenn sie auch den dabei sich abspielenden Vorgang, ebenso wie die Natur des sich bildenden Körpers falsch auffassen. Tritt die Krystallisation von selbst nicht ein, so bewirkt man sie durch Einwerfen eines kleinen Theilchens von Nitrosylschwefelsäure.

Wird hierdurch einerseits die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Untersalpetersäure nachgewiesen, so muss andrerseits die gelblich-rothe Farbe der Flüssigkeit und der über ihr lagernden Dämpfe von ihrem ersten Auftreten an der Anwesenheit unveränderter freier Untersalpetersäure zugeschrieben werden. Enthält die Lösung 25 bis 30 Proc. an Untersalpetersäure vom Gewichte der Schwefelsäure, so ist sie schon deutlich gelb gefärbt, ebenso wie die über ihr lagernden Dämpfe. Eine solche Lösung müsste, wenn man annimmt, dass alle hinzugefügte Untersalpetersäure sich in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt hätte, wie eine leichte Rechnung zeigt, auf 1 g Schwefelsäure weniger als ein 0,5 g Nitrosylschwefelsäure enthalten. Eine so starke Lösung von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure ist aber noch so gut wie vollständig farblos; auch die gesättigte Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure zeigt nur eine schwache grünlich-gelbe Farbe, die von der hier auftretenden gelb-rothen ganz verschieden ist; noch beweisender ist der Umstand, dass auch bei der mit Nitrosylschwefelsäure gesättigten Schwefelsäure (die auf 1 g Schwefelsäure etwa 1,2 g Nitrosylschwefelsäure enthält) die über der Lösung stehende Luft vollständig farblos ist. Übrigens ist das Auftreten der Gelbfärbung beim Vermischen von Untersalpetersäure mit conc. Schwefelsäure nicht an ein bestimmtes Verhältniss zwischen den Componenten gebunden; je grösser die absoluten Mengen von Untersalpetersäure und Schwefelsäure, die zusammentreffen, um so kleiner ist dies Verhältniss, bei dem genügend freie Untersalpetersäure vorhanden ist, um vom Auge empfunden zu werden. Es muss also angenommen werden, dass die hinzugefügte Untersalpetersäure von Anfang an sich in zwei Theile theilt, in einen, der mit der Schwefelsäure in eine Verbindung eingeht, und einen, der als solcher sich in der Flüssigkeit auflöst. Zur Erklärung dieses Verhaltens der Untersalpetersäure zur conc. Schwefelsäure genügt folgende Annahme, die durch alle folgenden Versuche vollauf bestätigt wird: „In den Mischungen von Untersalpetersäure mit conc. Schwefelsäure stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen dem Bestreben der Schwefelsäure, die Untersalpetersäure zu binden unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, und der Tendenz der gebildeten Salpetersäure, ihrerseits auf die Nitrosylschwefelsäure rückwärts zu wirken unter Bildung von Untersalpetersäure und Schwefelsäure.“ Zugleich muss über die Rangordnung der beiden entgegengesetzten Reactionen im Falle der conc. Schwefelsäure

[4]) Weltzien, Über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Annalen der Chem. und Pharm. CXV, 213.

folgende zweite Annahme gemacht werden: „Unter den zwei am Gleichgewichte theilnemehnden Reactionen ist die erste, nämlich die Bindung der Untersalpetersäure durch die Schwefelsäure, *die weitaus überwiegende*, so dass, wenn etwa gleiche Mengen von Schwefelsäure und Salpetersäure um eine bestimmte Menge N_2O_4 concurirren, nur wenige Procente der Untersalpetersäure im freien Zustande vorhanden sind."

Der Vorgang beim Mischen von Untersalpetersäure mit Schwefelsäure wird also folgendermaassen zu erklären sein. Die ersten Antheile der hinzugefügten Untersalpetersäure werden so gut wie quantitativ in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt, da die Menge der Schwefelsäure gross, dagegen die der Salpetersäure von Null an erst zu einem geringen Betrag angewachsen ist. Mit jedem weiteren Tropfen Untersalpetersäure vermindert sich die Menge der vorhandenen Schwefelsäure und vermehrt sich die Menge der Salpetersäure, so dass, dementsprechend von der hinzugefügten Untersalpetersäure ein immer grösserer Theil frei bleibt und ein immer kleinerer gebunden wird. Jedoch wird, nach Annahme II, die Menge der freien Untersalpetersäure, auch wenn die Menge der Schwefelsäure auf einen relativ kleinen Betrag heruntergegangen ist, nur einen Bruchtheil der als Nitrosylschwefelsäure gebundenen ausmachen. — Der äussere Verlauf der Erscheinungen beim Zusetzen von N_2O_4 zur Schwefelsäure wird also durch die gemachte Annahme gut dargestellt.

Ebenso erklärt die obige Annahme die von Lunge und Winkler gemachten, zum Theil von einander abweichenden Beobachtungen bei conc. Schwefelsäure. Die Lunge'schen Versuche wurden derart angestellt, dass zu einer grossen Menge Schwefelsäure nur wenig N_2O_4 hinzugesetzt wurde; auf 100 cc conc. Schwefelsäure kamen höchstens 5 cc oder etwa 7 g N_2O_4. Nimmt man an, dass sämmtliche Untersalpetersäure sich in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt hat, so findet man das Gewicht der vorhandenen Schwefelsäure zu etwa 176 g, das der Salpetersäure zu etwa 5 g, also etwa 35 Mal so viel Schwefelsäure als Salpetersäure; man sieht, unter Hinzuziehung der Annahme II, dass die Menge der frei vorhandenen Untersalpetersäure unter diesen Umständen nur verschwindend klein sein kann.

Der Lunge'sche Satz: „Die Untersalpetersäure kann als solche in Berührung mit H_2SO_4 nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure und Salpetersäure", hat also von diesem Standpunkte aus nur die Bedeutung eines Grenzgesetzes, welches um so mehr zutrifft, je kleiner das Verhältniss der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure ist; praktisch sind, wenn dies Verhältniss 1 : 4 ist, nur erst Spuren von freier Untersalpetersäure vorhanden[5]).

Bei den Versuchen von Winkler wurde dagegen der Schwefelsäure viel Untersalpetersäure hinzugegeben, so dass nicht mehr zu vernachlässigende Mengen freier Untersalpetersäure in der Flüssigkeit aufgelöst waren. Die beim Erwärmen einer solchen Mischung fortgehende Menge N_2O_4 erlaubt aber nicht, wie Winkler es thut, einen directen Schluss auf die vor dem Erwärmen vorhanden gewesene freie Untersalpetersäure zu ziehen. In der That ruft das Entweichen der Untersalpetersäure beim Erwärmen in Folge der dadurch verursachten Gleichgewichtsstörung eine Neubildung von N_2O_4 hervor. Die Reaction

$$SO_2 \begin{matrix} OH \\ ONO \end{matrix} + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + N_2O_4$$

geht daher in dem mit dem Pfeil angedeuteten Sinne vor sich unter Verbrauch von HNO_3 und Regenerirung von H_2SO_4 und N_2O_4. Die fortgehenden Mengen N_2O_4 nehmen daher mit der Zeit aus zwei Gründen ab: erstens, weil die Gesammtmenge der in der Flüssigkeit frei oder gebunden vorhandenen Untersalpetersäure abnimmt; zweitens, weil die Mischung immer ärmer an HNO_3 und immer reicher an H_2SO_4 wird. Die entweichenden Mengen Untersalpetersäure sind daher eine sehr complicirte Function der Zeit; auf Null sinken sie, theoretisch genommen, nie herab, praktisch verlangsamt sich aber der Process immer mehr, bis man auf Verhältnisse kommt wie die, welche Lunge untersucht hat.

Bei diesen Überlegungen ist jedoch noch ein Factor übersehen worden, nämlich die starke Tension der Salpetersäure selbst aus ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure. In Folge ihrer Flüchtigkeit entweicht stets Salpetersäure aus der Mischung, ohne auf die Nitrosylschwefelsäure einwirken zu können, ein Moment, welches für die Festhaltung der Untersalpetersäure als Nitrosylschwefelsäure

[5]) Lunge kam es bei seinen Versuchen auf die Erforschung der in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation vorkommenden Fälle an. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation aber überwiegt die Menge der Schwefelsäure diejenige der Salpetersäure so weit, dass die Menge der freien Untersalpetersäure auf ein vollständig zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt ist; der Satz von Lunge behält also, was seine Anwendung auf die Praxis betrifft, nach wie vor seine volle Berechtigung.

ausserordentlich günstig ist. Je nach der Art des Erhitzens, ob in einem offenen Gefäss oder in einem Gasstrom, oder endlich in einem Gefäss mit Rückflusskühler, wird die durch Verdampfung aus dem Reactionsfelde verschwindende Salpetersäure, in Folge dessen auch die entweichende Menge Untersalpetersäure verschieden sein.

Schliesslich bewirkt schon das Erwärmen der Mischung an und für sich eine Verschiebung des Gleichgewichtes und, wie spätere Versuche zeigen, zu Gunsten der Salpetersäure, so dass die Menge der freien N_2O_4 bei höherer Temperatur eine andere ist als bei gewöhnlicher Temperatur.

Man sieht, wie unzulässig es ist, daraus, dass nach längerem Erwärmen eine bestimmte Menge Untersalpetersäure entwichen ist, die Folgerung zu ziehen, dass diese Menge schon von vornherein in der Mischung frei vorhanden war.

Da jedoch die Umstände, unter denen die Winkler'schen Versuche angestellt waren, nicht näher angegeben sind, war es nothwendig, nachzusehen, ob wirklich das Verhalten der Mischungen beim Erwärmen der oben gegebenen Beschreibung entspricht.

Sättigung der conc. Schwefelsäure mit Untersalpetersäure und Verhalten der Mischung beim Erwärmen auf 40°. Zu der in einem Maassfläschchen befindlichen conc. Schwefelsäure wird Untersalpetersäure so lange hinzugefügt, bis ein gewisser Theil der letzteren sich nicht mehr mit der Schwefelsäure mischt, und dann wieder tropfenweise Schwefelsäure hinzufügt, bis die überschüssig vorhandene Untersalpetersäure verschwindet. Aus dieser Mischung wird ein Theil herauspipetirt und in einem Maasskölbchen abgewogen. Um Verluste an verdampfender Untersalpetersäure zu vermeiden, findet sich am Boden des Maasskölbchens von vornherein etwas conc. Schwefelsäure, welche die in der Mischung vorhandene freie Untersalpetersäure absorbirt. Es wird nun mit reiner Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt und der Inhalt mittels Chamäleontitrirung oder im Nitrometer analysirt. 1. Versuch: Abgewogene Menge Mischung = 3,5270 g; zu 100 cc verdünnt; 75 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung verbrauchten 19,77 cc der Lösung; daraus berechnet sich die in den 100 cc enthaltene Untersalpetersäure zu 1,7405g; die Schwefelsäuremenge ergibt sich durch Differenz zu 3,5270 — 1,7405 = 1,7865 g; oder auf 1 g Schwefelsäure kommen 0,9769 g N_2O_4. 2. Versuch mit einer von neuem bereiteten Lösung; entnommene Probe 2,0024 g, auf 50 cc verdünnt; 2 cc lieferten im Nitrometer 19,40 cc (red.). Die gesammte in der Mischung enthaltene N_2O_4 berechnet sich daraus zu 0,9987 g, die Schwefelsäuremenge = 1,0037, oder auf 1 g Schwefelsäure 0,9950 g. Die Versuche wurden bei 19,5° ausgeführt[6]).

Das Verhalten dieser Mischungen beim Erwärmen ist in der That dem von Winkler beschriebenen ähnlich. Beim Erwärmen in offenem Gefäss auf 40° entweicht N_2O_4, zuerst rascher, dann langsamer; nach mehrstündigem Erwärmen ist die Flüssigkeit noch immer hellgelb, und es entweicht immer Untersalpetersäure. Da jedoch bei dieser Versuchsanordnung die entweichenden Gase nicht analysirt wurden und das Verhalten der Mischung beim Erwärmen auch durch andere Annahmen als die der Neubildung von Untersalpetersäure erklärt werden kann, soll die nähere Beschreibung dieser Versuche übergangen werden. Dagegen sind die nun zu beschreibenden Versuche wohl geeignet, die eben erwähnte Annahme so gut wie nothwendig zu machen.

1. Versuch. Die Versuchsanordnung ist ähnlich der schon einmal beschriebenen. Die Mischung befindet sich in einem Kaliapparat und wird in einem grossen, als Wasserbad dienenden Gefäss auf einer bestimmten constanten Temperatur gehalten. Aus einem graduirten Gasometer wird ein trockner Kohlensäurestrom durch den Apparat in geregeltem Strome (4 *l* pro Stunde) geleitet. Nachdem die Kohlensäure den Kaliapparat passirt hat, streicht sie durch zwei mit conc. Schwefelsäure gefüllte Zehnkugelröhren, deren Inhalt dann in einem 200 cc-Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt und mittels Chamäleontitrirung wie mit dem Nitrometer analysirt wird. Der $KMnO_4$-Werth wird als N_2O_4 berechnet und aus der Differenz zwischen der Chamäleontitration und der Nitrometerbestimmung auf die Menge der fortgegangenen HNO_3 geschlossen. Dass diese Rechnungsweise berechtigt ist, wird durch die nachfolgenden Versuche zur Genüge bewiesen; hier möge nur an einem Buchstabenbeispiel die Rechnung erläutert werden.

Sei *a* die Anzahl cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung und *b* die Anzahl cc NO (auf 0° und 760 mm red.), die die vorgelegte Schwefelsäure verbraucht bez. geliefert hat; die Menge der N_2O_4 berechnet sich sofort zu

$$\frac{a \cdot 92}{20\,000} = 0{,}0046\ a\ g\ (1).$$

[6]) Nach Winkler „mischt sich flüssige N_2O_4 in jedem Verhältniss sowohl mit 66- als auch mit 60grädiger Schwefelsäure", was durch diese Versuche widerlegt wird.

Die dieser Menge N_2O_4 entsprechende Anzahl cc NO ergibt sich zu

$$\frac{a \cdot 92 \cdot 60.1000}{20\,000 \cdot 92 \cdot 1{,}343} = \frac{3}{1{,}343}\,a \quad (2);$$

diese Formel erlaubt direct, aus der Anzahl cc N.-KMn O_4 $^1/_{10}$ die entsprechende Anzahl cc NO (red.) zu erschliessen. Die Differenz $\left(b - \frac{3}{1{,}343}\,a\right)$ cc NO rührt von der HNO_3 her, und es ergibt sich die Menge der HNO_3 zu

$$\left(b - \frac{3}{1{,}343}\,a\right) \cdot \frac{1{,}343 \cdot 63}{30 \cdot 1000} \quad (3);$$

der log des auftretenden Factors ist 7,4502952 — 10. Ist die der Rechnung zu Grunde gelegte Annahme richtig, so muss die Summe der fortgezogenen N_2O_4 und HNO_3 dem wirklichen Gewichtsverlust des Gefässes gleich sein.

In diesem ersten Versuche wurde von einer Mischung ausgegangen, die etwa 20 Proc. N_2O_4 vom Gewichte der Schwefelsäure enthielt. Die in den Kaliapparat gebrachten 47,1774 g Mischung enthielten, wie die Analyse zeigte, 7,8220 g N_2O_4 auf 39,3554 g Schwefelsäure, oder 19,87 Proc. N_2O_4. Die so dargestellte Mischung war bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie vollständig farblos, so dass die Anwesenheit von freier Untersalpetersäure in messbarer Menge ausgeschlossen ist; beim Durchleiten der Kohlensäure durch die Mischung bei 40° färbt sich die letztere ganz schwach an und es entweichen rothgefärbte Dämpfe; der Process ist erst nach mehr als 20stündigem Durchleiten des Gasstromes beendigt. Die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte 153,73 cc $^1/_{10}$ N.-KMn O_4-Lösung; im Nitrometer entwickelten 10 cc → 101,60 cc NO; insgesammt würden die 200 cc Schwefelsäure 2032,00 cc NO entwickelt haben. Aus diesen Daten berechnet sich die N_2O_4 zu 0,7072 g, die HNO_3 zu 4,7623 g; die Summe ist 5,4695 g; der Gewichtsverlust des Gefässes betrug 5,4778 g; diese Übereinstimmung zeigt, dass aus der Mischung N_2O_4 entweicht, dass also freie Untersalpetersäure in der Flüssigkeit in jedem Augenblick vorhanden war. Der Satz II von Lunge, nach dem die Instabilität der mit Untersalpetersäure versetzten Schwefelsäure auf die Instabilität der überschüssigen, lose gebundenen Nitrosylschwefelsäure zurückzuführen sei, kann also nicht aufrecht erhalten werden. Die Analyse des Rückstandes ergab einen Verlust von 0,7099 g N_2O_4, anstatt der gesammelten 0,7072 g; diese Uebereinstimmung zeigt, dass die in der Vorlage gesammelte N_2O_4 der Lösung entstammt und nicht etwa einer Zersetzung der Salpetersäure beim Verdampfen zuzuschreiben sei. Der Rückstand im Kaliapparat erwies sich als eine Auflösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure nebst äusserst geringen Spuren noch zurückgebliebener Salpetersäure. Die Rechnung wird folgendermaassen geführt: Ist a die Anzahl cc $^1/_{10}$ N.-KMn O_4, die der Rückstand verbraucht, so ist unter der Annahme, dass die Flüssigkeit $SO_2 \begin{matrix} -OH \\ -ONO \end{matrix}$ enthält, $\frac{a \cdot 3}{2 \times 1{,}343}$ (4) die entsprechende Anzahl cc NO. Das Gewicht der zurückgebliebenen Flüssigkeit war 41,6996 g. 4,2848 g wurden zur Analyse entnommen, zu 100 cc mit reiner conc. Schwefelsäure aufgefüllt und analysirt. Die in aliquoten Theilen ausgeführten Bestimmungen, auf die gesammten 100 cc umgerechnet, ergaben einen Permanganatverbrauch von 159,24 cc $^1/_{10}$ n. und 179,00 cc NO; nach (4) entspricht der Permanganatwerth 177,85 cc NO; die Differenz 1,15 cc NO entspricht 0,0032 g HNO_3. Für die gesammten zurückgebliebenen 41,6996 g berechnet sich der Gehalt an Nitrosylschwefelsäure zu 9,8404 g, an HNO_3 zu 0,0315 g. Es ist also so gut wie reine Nitrosylschwefelsäure zurückgeblieben. Den zurückgebliebenen 9,8404 g SO_5NH würden 4,8814 g HNO_3 entsprechen, während die Summe der gesammelten und der zurückgebliebenen HNO_3

$$4{,}7623 + 0{,}0315 = 4{,}7938 \text{ g}$$

beträgt.

Alle diese Thatsachen erklären sich vorzüglich durch die Annahme der Neubildung von Untersalpetersäure in Folge der unaufhörlichen Gleichgewichtsstörung durch den Gasstrom. Gegen die einfachere Annahme, dass die entwichenen 0,7072 g Untersalpetersäure von vornherein in der Flüssigkeit frei vorhanden waren, sprechen folgende zwei Umstände: 1. die äusserst geringe Färbung der Flüssigkeit auch bei 40° (die in reiner Salpetersäure schon durch weniger als 0,1 Proc. N_2O_4 bewirkt wird); 2. die Langsamkeit des Vorganges; es fällt schwer, anzunehmen, dass 0,7072 g N_2O_4 bei 40° in einem raschen Gasstrom mehr als 20 Stunden brauchen, um aus einer Flüssigkeit zu entweichen; während derselben Zeit gingen 4,7623 g HNO_3, die ja viel weniger flüchtig ist, fort.

2. Versuch. Dieser Versuch erbringt den Nachweis, dass das Entweichen der Untersalpetersäure aus der Mischung zugleich mit dem Entweichen der Salpetersäure aufhört, dass also so lange Untersalpetersäure entweicht, als noch Salpetersäure in der Mischung vorhanden

ist. Sowie die Salpetersäure aus der Mischung verschwunden ist, wird die letztere vollständig stabil. Der Versuch wurde ähnlich dem Versuch 1 angeordnet, nur wurde er von Zeit zu Zeit unterbrochen, und die vorgelegte Schwefelsäure analysirt. In den Kaliapparat wurden 32,4240 g einer stark gelb gefärbten Mischung gebracht, die 12,0381 g N_2O_4 enthielt, und bei 30° der Gasstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die Resultate sind die folgenden:

		N_2O_4	HNO_3
I.	in 2 Stdn.	1,4485 g	0,4769 g
II.	in weiteren 2 Stdn.	0,9930 -	0,5984 -
III.	- - 2 -	0,6289 -	0,5093 -
IV.	- - 2 -	0,4511 -	0,4899 -
V.	- - 2 -	0,3826 -	0,5471 -
VI.	- - 4 -	0,5179 -	0,8762 -
VII.	- - 4 -	0,3428 -	0,6327 -
VIII.	- - 4 -	0,1961 -	0,3819 -
IX.	- - 4 -	0,0969 -	0,2018 -
X.	- - 4 -	0,0355 -	0,0759 -
XI.	- - 4 -	Spuren	Spuren
	34 Stdn.	5,0933 g	4,7901 g

Die Summe der Untersalpeter- und der Salpetersäure = 9,8834 stimmt genügend gut mit dem Gewichtsverlust des Gefässes = 9,6111 g, wenn man die grosse Zahl der ausgeführten Analysen berücksichtigt. Der Rückstand ist, wie die Analyse zeigt, eine Auflösung von reiner Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure. Der aus der Permanganattitration berechnete Gehalt an Nitrosylschwefelsäure war 9,5267 g (die entsprechende Anzahl cc NO ist 1675,4, während ein Versuch im Nitrometer mit einem aliquoten Theil, umgerechnet auf die Gesammtmenge 1676,90 cc ergab), oder als Untersalpetersäure berechnet 6,9012 g N_2O_4 (aus der ursprünglich vorhanden gewesenen Untersalpetersäuremenge 12,0381 g und dem Verlust 5,0933 g würden sich 6,9448 g ergeben).

Die Thatsache, dass das Entweichen der Untersalpetersäure nur so lange andauert, als Salpetersäure in der Mischung vorhanden ist, zwingt zur Annahme eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen beiden Erscheinungen, denn die Annahme, dass die Flüchtigkeiten der Untersalpetersäure und der Salpetersäure einander vollkommen entsprechen, ist ersichtlicherweise unmöglich, insbesondere da dieselbe Thatsache sich auch, wie wir sehen werden, bei der Schwefelsäure von 60° B. wiederholt.

Die Annahme einer bestimmten Sättigungsgrenze für Untersalpetersäure, unterhalb welcher sie als Nitrosylschwefelsäure gebunden werde und oberhalb welcher sie sich nur mechanisch mit der Schwefelsäure mischt, eine Annahme, die durch den vorhergehenden Versuch nicht ausgeschlossen war, kann jetzt durch den Vergleich beider Versuche als vollständig unzulässig erwiesen werden. Unter dieser Annahme müsste nämlich die Concentration des nach längerem Erwärmen zurückbleibenden Rückstandes in Bezug auf Nitrosylschwefelsäure stets dieselbe sein; nun zeigen die beiden letzten Versuche, dass im Versuch 1 der Rückstand von 41,6996 g auf 31,8592 g Schwefelsäure 9,8404 g Nitrosylschwefelsäure enthielt, während im Versuch 2 fast dieselbe Menge Nitrosylschwefelsäure, nämlich 9,5267 g in 13,2862 g Schwefelsäure enthalten war (das Gewicht des Rückstandes war 22,8129 g). Die Concentration war also im zweiten Falle fast $2^1/_2$mal so gross als im ersten. Die Annahme einer Sättigungsgrenze muss also fallen gelassen werden, und es bleibt nur die Annahme des Gleichgewichtszustandes und der Neubildung von N_2O_4 beim Erwärmen übrig, die alle Erscheinungen erklärt, und durch die letzterwähnten Thatsachen so gut wie zur Gewissheit erhoben wird.

3. Versuch. Der jetzt zu beschreibende Versuch liefert den directen Beweis, dass eine Lösung von reiner Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure, die beim Erwärmen vollkommen stabil ist, auf Zusatz von con. Salpetersäure Untersalpetersäure entbindet, wobei ein Theil der zugesetzten Salpetersäure durch die Reaction verschwindet.

In den Kaliapparat wurden 33,1000 g einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in conc. Schwefelsäure gebracht, die 7,6872 g SO_5NH auf 25,4128 g conc. Schwefelsäure enthielten; zu dieser Lösung wurden hinzugesetzt 10,0890 g conc. Salpetersäure, enthaltend 97,41 Proc. HNO_3 (= 9,8287 g), 1,60 Proc. N_2O_4 (= 0,1614 g) und 0,99 Proc. Wasser. Die Salpetersäure wurde nicht entfärbt, um sie nicht zu schwächen; die geringe Menge hineingebrachten Wassers konnte natürlich wegen der grossen Menge vorhandener Schwefelsäure keine Wirkung haben. Der Gasstrom wurde bei 40° durch die Flüssigkeit geleitet und die vorgelegte Schwefelsäure (2 Zehnkugelröhren) wurde von Zeit zu Zeit analysirt. Die Resultate sind:

		N_2O_4	HNO_3
I.	in $2^1/_2$ Stdn.	0,3226 g	2,5561 g
II.	- $2^1/_2$ -	0,2213 -	1,6416 -
III.	- $2^1/_2$ -	0,1332 -	0,9817 -
IV.	innerhalb 5 Stdn.	0,2219 -	1,6703 -
V.	- 5 -	0,1498 -	1,2917 -
VI.	- 5 -	0,0665 -	0,7319 -
VII.	- 5 -	0,0153 -	0,2758 -
VIII.	- 3 -	Spuren	Spuren
	$25^1/_2$ Stdn.	1,1306 g	9,1491 g

Die Summe der N_2O_4 und der HNO_3 beträgt 10,2797 g und stimmt genügend gut mit dem wirklichen Gewichtsverlust des Gefässes

= 10,3805 g. Zieht man von den 1,1306 g N_2O_4 die 0,1614 g, die mit der Salpetersäure hineingebracht wurden, ab, so findet man 0,9692 g N_2O_4, die der Nitrosylschwefelsäure entstammen müssen. Dass dies der Fall ist, zeigt die Analyse des Rückstandes, die ein Minus von 0,9716 g N_2O_4 aufwies. Schliesslich zeigt die Differenz der 9,8287 HNO_3, die ursprünglich der Mischung hinzugefügt wurden, und der 9,1491 g, die gesammelt wurden, dass 0,6796 g HNO_3 verloren gegangen sind; berechnet man aber diejenige Menge Salpetersäure, die in Reaction treten musste, um die fortgegangenen 0,9692 g N_2O_4 zu erzeugen, so findet man 0,6638 g, was dem obigen Verluste von 0,6796 g sehr nahe kommt.

Aus diesem Nachweis der Wirkung von HNO_3 auf in conc. Schwefelsäure gelöste SO_5NH folgt aber unmittelbar, dass sich in Mischungen von N_2O_4 und conc. Schwefelsäure ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen herstellen muss.

Über das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,710 (60° Bé.).

Das Verhalten der Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,710 zur Untersalpetersäure ist im Grossen und Ganzen dem der conc. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) analog. Zugleich treten aber auch wesentliche Unterschiede auf, bedingt durch die schwächere Affinität der 60grädigen Schwefelsäure zur Untersalpetersäure. Auch in den Mischungen von Untersalpetersäure und 60° Schwefelsäure stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen den zwei entgegengesetzten Reactionen

$$H_2SO_4 + N_2O_4 \rightleftarrows SO_5NH + HNO_3,$$

nur ist die Bedeutung der von rechts nach links verlaufenden Reaction hier eine wesentlich grössere, als dies bei der conc. Schwefelsäure der Fall war. Der Wirkung des Wassers, die sich in der 60° Schwefelsäure findet, tragen wir, wie die Versuche zeigen, genügend Rechnung durch die Annahme, dass sie einzig und allein die Affinität der Schwefelsäure zur Untersalpetersäure abschwächt und so den Gleichgewichtscoëfficienten in der oben aufgeschriebenen Reaction abändert. Bei der Besprechung des Verhaltens der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,650 wird darauf zurückzukommen sein.

Fügt man zu 60° Schwefelsäure, die sich in einem Maasskölbchen befindet, Untersalpetersäure hinzu, so ist der äusserliche Verlauf der Erscheinungen derselbe wie bei der conc. Schwefelsäure. Die ersten Tropfen Untersalpetersäure werden vollständig absorbirt, die gelbliche Färbung tritt aber früher auf als bei der conc. Schwefelsäure; eine Lösung, die 20 Proc. Untersalpetersäure vom Gewicht der Schwefelsäure enthält, die bei der conc. Schwefelsäure noch so gut wie farblos ist, ist hier ziemlich stark gelb gefärbt, ebenso wie die darüber stehende Atmosphäre. Die Färbung steigt bei weiterem Hinzufügen der Untersalpetersäure rasch an, bis auch hier der Punkt eintritt, wo die Untersalpetersäure nicht mehr mit der Schwefelsäure eine homogene Mischung bildet. Wie die Analyse zeigt, tritt dieser Punkt ein, wenn zu einem g 60° Schwefelsäure 0,5601 g Untersalpetersäure hinzugefügt sind, also viel früher als bei der conc. Schwefelsäure (1 g conc. Schwefelsäure → 0,98 g N_2O_4). Die bis zu diesem Punkte mit Untersalpetersäure versetzte 60° Schwefelsäure stellt ebenfalls eine übersättigte Lösung von Nitrosylschwefelsäure dar, und beim Stehenlassen scheiden sich ein oder zwei grosse Nitrosylschwefelsäurekrystalle aus. Gleichviel ob die Mutterlösung, die an Nitrosylschwefelsäure übersättigt ist, aus Schwefelsäure oder aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure (in der Wirklichkeit ist das letztere der Fall) besteht, beide lösen beträchtliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure auf, und diese Beobachtung allein genügt, um die Auffassung zu widerlegen, dass beim Vermischen von Untersalpetersäure mit 60° Schwefelsäure keine Bildung von Nitrosylschwefelsäure eintritt.

Die Erklärung der Erscheinungen, die beim Zugeben von Untersalpetersäure zu 60° Schwefelsäure auftreten, ist natürlich dieselbe wie die bei der conc. Schwefelsäure gegebene; der Vergleich mit dem Verhalten der gesättigten Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 60° Schwefelsäure ist auch hier von Nutzen. Besonders ist hier nur folgender Umstand zu erwähnen, der allerdings auch schon bei der conc. Schwefelsäure einen gewissen Einfluss ausübte. Beim Hinzugeben der Untersalpetersäure zur 60° Schwefelsäure verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Salpetersäure, nicht nur weil die Mischung stets ärmer an Schwefelsäure und stets reicher an Salpetersäure wird, sondern auch weil die noch vorhandene Schwefelsäure stets verdünnter wird, da ja die Wassermenge sich nicht ändert. Aber schon der Vergleich der 60° Schwefelsäure mit der 66grädigen zeigt, wie ausserordentlich stark das Wasser die Affinität der Schwefelsäure zur Untersalpetersäure herabdrückt.

Das Verhalten der mit Untersalpetersäure gesättigten Mischung beim Erwärmen ist ähnlich dem bei der conc. Schwefelsäure be-

schriebenen; bei 30° tritt eine Gasentwickelung ein, die bald aufhört; es entweicht zuerst rasch, dann langsamer Untersalpetersäure; der Vorgang dauert bei 40° sehr lange, und der Rückstand ist nie frei von Nitrosylschwefelsäure. Aus denselben Gründen wie bei der conc. Schwefelsäure sollen diese Versuche nicht näher beschrieben werden. Die folgenden Versuche sind nach demselben Schema angeordnet, wie die letzten drei bei der conc. Schwefelsäure.

1. Versuch. Bei 25° wird durch eine Mischung von 60 gräd. Schwefelsäure mit N_2O_4, die 21,93 Proc. vom Gewichte der Schwefelsäure ausmachte, ein geregelter Strom Kohlensäure geleitet und von Zeit zu Zeit die vorgelegte Schwefelsäure untersucht; das in den Kaliapparat gebrachte Gewicht der Mischung betrug 39,9933 g, enthaltend 7,1945 g N_2O_4 auf 32,7988 g 60° Schwefelsäure. Die folgende Zusammenstellung gibt die in jedem Zeitintervalle fortgegangenen Mengen N_2O_4 und HNO_3 wieder.

			N_2O_4	HNO_3
I.	innerhalb 2	Stdn.	1,8602 g	0,2443 g
II.	- 2	-	1,0424 -	0,2187 -
III.	- 2	-	0,5594 -	0,1188 -
IV.	- 2	-	0,4542 -	0,1517 -
V.	- 2	-	0,4054 -	0,1695 -
VI.	- 4	-	0,4323 -	0,1185 -
VII.	- 4	-	0,2803 -	0,1339 -
VIII.	- 4	-	0,1622 -	0,0746 -
IX.	- 4	-	0,1147 -	0,0696 -
X.	- 4	-	0,0588 -	0,0209 -
XI.	- 4	-	0,0437 -	0,0089 -
XII.	- 4	-	Spuren	Spuren
	38	Stdn.	5,4136 g	1,3294 g

Die Summe der fortgegangenen N_2O_4 und HNO_3 6,7430 g stimmt genügend gut mit dem Gewichtsverlust des Kaliapparates 6,6603 g, wodurch die Berechtigung der Rechnungsweise bewiesen wird. Die zurückgebliebenen 33,3330 g erwiesen sich als eine Auflösung reiner Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure; sie enthielten noch 2,5196 g Nitrosylschwefelsäure entsprechend 1,8253 g N_2O_4. Die Differenz zwischen den ursprünglich hineingebrachten 7,1945 g N_2O_4 und den zurückgebliebenen 1,8253 g ist 5,3692 g anstatt der gesammelten 5,4136 g; die der zurückgebliebenen Nitrosylschwefelsäuremenge 2,5196 g entsprechende HNO_3-Menge ist 1,2499 g anstatt der in der Vorlage gefundenen 1,3294 g. Jede dieser Übereinstimmungen zeigt für sich, dass die Rechnung auf einer richtigen Basis ruht.

2. Versuch. In den Kaliapparat wurde eine an N_2O_4 ärmere Mischung gebracht; Es wurden 31,6934 g der Mischung, die 2,9234 g N_2O_4 auf 28,7700 g 60° Schwefelsäure oder 10,16 Proc. N_2O_4 vom Gewichte der Schwefelsäure enthielten, in den Apparat hineingewogen. Der Versuch wurde auch hier in einzelne Stadien zerlegt; die HNO_3-Bestimmung wurde aber nur gegen den Anfang und das Ende des Versuches ausgeführt; wegen der geringen Menge der entweichenden Salpetersäure und der Nothwendigkeit, sie aus der Differenz zweier Analysen zu bestimmen, können die zuletzt für die HNO_3 angegebenen Zahlen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit haben, vielmehr sollen sie nur zeigen, dass bis gegen das Ende des Versuches immer kleine Mengen von HNO_3 entweichen. Dementsprechend gestaltet sich der Nachweis, dass die der Rechnung zu Grunde gelegte Annahme über die Natur der aus der Mischung entweichenden Gase berechtigt ist, etwas anders als früher. Aus der Analyse des Rückstandes ergibt sich die zurückgebliebene Menge Nitrosylschwefelsäure; aus der Differenz zwischen dem Gewichtsverlust des Gefässes und der gesammelten N_2O_4-Menge die fortgegangene HNO_3-Menge. Die zurückgebliebene Nitrosylschwefelsäure und die auf die angegebene Art berechnete entwichene HNO_3-Menge müssen einander entsprechen. Die erhaltenen Zahlen sind:

			N_2O_4	HNO_3
I.	innerhalb 1	Stde.	0,4264 g	0,1104 g
II.	- 1	-	0,3100 -	0,0847 -
III.	- 1	-	0,2194 -	nicht best.
IV.	- 2	Stdn.	0,3452 -	-
V.	- 2	-	0,2344 -	-
VI.	- 2	-	0,1397 -	-
VII.	- 4	-	0,1851 -	0,039 g
VIII.	- 4	-	0,0977 -	0,031 -
IX.	- 4	-	0,0461 -	0,019 -
	21	Stdn.	2,0040 g	—

Der Gewichtsverlust des Gefässes war 2,5565 g, woraus sich die fortgegangene HNO_3 zu 2,5565 g — 2,0040 g = 0,5525 g ergibt; im Rückstand sind zurückgeblieben 1,1145 g Nitrosylschwefelsäure (entsprechend 0,8074 g N_2O_4) entsprechend 0,5804 g HNO_3 und noch eine Spur 0,0139 g freier HNO_3; die Differenz beträgt 0,5804 — 0,0139 = 0,5665 g HNO_3 anstatt der oben berechneten 0,5525 g.

Aus diesen beiden Versuchen sind folgende Schlussfolgerungen zu ziehen:

1. Aus einer Mischung von N_2O_4 und 60° Schwefelsäure entweichen beim Erwärmen ausschliesslich N_2O_4- und HNO_3-Dämpfe; es ist daher unmöglich, die Instabilität dieser Mischungen auf eine Instabilität der Nitrosylschwefelsäure als solcher in 60° Schwefelsäure zurückzuführen; sehr deutlich zeigt dies auch der Vergleich des Verhaltens der Mischungen von N_2O_4 und 60° Schwefelsäure mit dem der gesättigten Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 60° Schwefelsäure. Es muss also freie Untersalpetersäure auch in den mit

wenig Untersalpetersäure versetzten Mischungen angenommen werden.

2. Die Annahme einer bestimmten Sättigungsgrenze für Untersalpetersäure, unterhalb welcher sie sich quantitativ in SO_5NH umwandeln und oberhalb welcher sie sich im freien Zustande mit der 60° Schwefelsäure mischen würde, ist ausgeschlossen; in der That, da die beiden untersuchten Lösungen gefärbt waren, wäre in beiden die Sättigungsgrenze überschritten; beim Erwärmen würde die freie Untersalpetersäure entweichen, und der erreichte Endzustand müsste in beiden Fällen derselbe sein; der Versuch zeigt aber, dass im ersten Falle der Rückstand 2,5196 g Nitrosylschwefelsäure in 33,3330 g Mischung, im zweiten nur 1,1145 g Nitrosylschwefelsäure in fast demselben Gewicht der Mischung 29,1369 g enthält. Die hinzugefügte Untersalpetersäure muss sich daher stets in zwei Theile theilen: einen, der als Nitrosylschwefelsäure gebunden wird, und einen anderen, der frei bleibt.

3. Die Ursache der letzteren Erscheinung ist in der Bildung der Salpetersäure zu sehen, a) wegen des erbrachten Nachweises, dass in conc. Schwefelsäure gelöste Nitrosylschwefelsäure von Salpetersäure zersetzt wird, b) weil aus der Mischung von Untersalpetersäure und 60° Schwefelsäure die erstere nur so lange entweicht, als noch Salpetersäure vorhanden ist, wie durch die Versuche 1 und 2 mit der 60° Schwefelsäure erwiesen wird.

4. Die viel geringere Stabilität der Mischungen von Untersalpetersäure mit 60° Schwefelsäure im Vergleich mit den mit conc. Schwefelsäure ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: a) auf die geringere Affinität der 60° Schwefelsäure zur Untersalpetersäure, welche zur Folge hat, dass schon im Gleichgewichtszustande viel mehr freie Untersalpetersäure vorhanden ist, als dies bei der conc. Schwefelsäure der Fall ist; b) nicht minder aber auf die viel geringere Flüchtigkeit der Salpetersäure aus 60° Schwefelsäure, wodurch der Salpetersäure Zeit gegeben wird, auf die Nitrosylschwefelsäure einzuwirken.

5. Beim Erwärmen in offenem Gefäss, oder in einem Gasstrome ist es nie gelungen, auf einen nitrosylschwefelsäurefreien Rückstand zu kommen, entgegen der Behauptung Winkler's, der beim Erwärmen einer mit Untersalpetersäure versetzten 60° Schwefelsäure einen Rückstand erhalten haben soll, der Chamäleon nicht mehr entfärbte. Die aufgeführten Versuche genügen allerdings nicht, um die Unmöglichkeit, sämmtliche hinzugefügte Untersalpetersäure aus der Mischung zu verjagen, zu beweisen, da das Erwärmen auf sehr viele Arten geschehen kann. Doch ergibt sich aus dem hier gewonnenen Standpunkt von selbst die nothwendige Bedingung dafür: die Erwärmung müsste so geleitet sein, dass zugleich mit der Untersalpetersäure keine Salpetersäure fortgehen kann; dann wird, da das Gleichgewicht stets gestört wird, nur dann der Vorgang ein Ende nehmen, wenn alle Salpetersäure durch die Reaction verbraucht ist, d. h. wenn auch zugleich alle Nitrosylschwefelsäure aus der Mischung verschwunden ist.

Dies würde jedoch, wenn überhaupt praktisch durchführbar, ausserordentlich lange Zeit dauern, und es wird sich wahrscheinlich eine Grenze herausstellen, bei der nur Spuren von Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure vorhanden sind, und die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure wegen ihrer geringen Menge und der überwiegenden Masse der Schwefelsäure zu langsam verläuft, um beobachtet werden zu können.

Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,650.

Das Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65 ergibt sich aus dem oben beschriebenen gegen concentrirtere Säuren nach einem Analogieschluss von selbst. Die Unterschiede im Vergleich mit der Schwefelsäure von 60° B. haben dieselbe Richtung wie die zwischen der letzteren und der conc. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84. Die Affinität der Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65 zur Untersalpetersäure ist schon ziemlich gering, und die umgekehrte Reaction, die Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure, tritt auf den ersten Plan. Der directe Nachweis aber, dass es sich dem so wirklich verhält, ist schwieriger, als dies bei den concentrirteren Säuren der Fall war. Allerdings braucht der Nachweis, dass Salpetersäure auf in Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew. gelöste Nitrosylschwefelsäure zersetzend einwirkt, nicht erst geführt zu werden. Nachdem diese Einwirkung in Lösungen von conc. Schwefelsäure nachgewiesen worden war, ergibt sie sich hier a fortiori. Die Existenz freier Untersalpetersäure in den Mischungen ist auch leicht zu beweisen, da beim Erwärmen fast ausschliesslich Untersalpetersäure entweicht. Schwieriger ist es, den strengen Beweis zu erbringen, dass überhaupt Nitrosylschwefelsäure gebildet wird. Bei den concentrirteren Säuren wurde der Beweis auf zwei Wegen erbracht: erstens dadurch, dass aus einer mit Untersalpeter-

säure gesättigten Lösung sich Nitrosylschwefelsäurekrystalle ausscheiden; zweitens dadurch, dass nach längerem Erwärmen im Gasstrom die Analyse des Rückstandes auf reine Nitrosylschwefelsäure stimmt. Der erste Beweis gelingt hier nicht: die mit Untersalpetersäure gesättigte Lösung ist an Nitrosylschwefelsäure nicht übersättigt; der zweite gelingt auch nicht in wünschenswerther Weise wegen der geringen Flüchtigkeit der Salpetersäure aus einer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65; nach längerem Erwärmen enthält der Rückstand immer noch nahezu äquivalente Mengen von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Die Trennung der Salpetersäure von der Nitrosylschwefelsäure durch Erwärmen gelingt hier in ungenügender Weise; eine Auflösung von äquivalenten Theilen von HNO_3 und SO_5NH in Schwefelsäure ist aber analytisch nicht von N_2O_4 zu unterscheiden. Es ist daher hier zweckentsprechend, den umgekehrten Weg einzuschlagen und die unter einfacheren Umständen gewonnenen Erfahrungen zur Deutung der hier vorliegenden verwickelteren auszunutzen. Die angestellten Versuche sind jedenfalls geeignet, die entgegengesetzte Annahme, dass überhaupt gar keine Untersalpetersäure gebunden wird, sehr unwahrscheinlich zu machen. Ein einziger unter ihnen möge näher beschrieben werden.

In den Kaliapparat wurden 35,0970 g einer Mischung von Untersalpetersäure und Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew., in der 5,7782 g N_2O_4 vorhanden waren, gebracht (beim Hinzugeben der Untersalpetersäure färbt sich die Schwefelsäure ebenso wie die Atmosphäre schon auf Zusatz einiger Tropfen der ersteren) und bei 16° ein trockner Kohlensäurestrom geleitet. Von Zeit zu Zeit wurde die vorgelegte Schwefelsäure analysirt; der $KMnO_4$-Verbrauch wurde als N_2O_4 berechnet; der Vergleich der $KMnO_4$-Titration mit der Nitrometerbestimmung zeigte, dass unter dieser Annahme auch Spuren von Salpetersäure fortgehen mussten. Der Unterschied zwischen der aus dem $KMnO_4$-Verbrauch berechneten Anzahl cc NO und der wirklich beobachteten betrug gewöhnlich um 4 cc NO herum; da alle Analysenfehler sich in dieser kleinen Differenz anhäufen, kann die Bestimmung der HNO_3 nicht als genau betrachtet werden. Die angenäherte Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten fortgegangenen N_2O_4-Menge mit dem Gewichtsverlust des Apparates, und der Umstand, dass der Rückstand sich als N_2O_4 (= Gemisch äquivalenter Theile HNO_3 und SO_5NH) mit einem geringen Minus an Salpetersäure erwies, beweist vollständig die Berechtigung der Rechnungsweise. Es sind fortgegangen:

I.	innerhalb 1 Stde.	1,2091 g	N_2O_4
II.	- 1 -	0,6897 -	-
III.	- 1 -	0,4863 -	-
IV.	- 1½ Stdn.	0,5222 -	-
V.	- 1½ -	0,4468 -	-
VI.	- 1½ -	0,3488 -	-
VII.	- 2½ -	0,3628 -	-
VIII.	- 2½ -	0,2560 -	-
IX.	- 2½ -	0,2126 -	-
X.	- 2½ -	0,1527 -	-
XI.	- 4 -	0,1835 -	-
XII.	- 4 -	0,1299 -	-
	25½ Stdn.	5,0004 g	

Der Versuch wurde hier unterbrochen, der Gewichtsverlust des Gefässes war 5,1986 g. Der Unterschied 5,1986 — 5,0004 = 0,1982 g wird als fortgegangene HNO_3 betrachtet; der Rückstand enthielt 0,9808 g Nitrosylschwefelsäure und 0,3802 g HNO_3 anstatt der 0,4865 g, die den 0,9808 g Nitrosylschwefelsäure entsprechen würden. Die Differenz ist 0,4865 — 0,3802 = 0,1063 g anstatt der auf dem anderen Wege gefundenen 0,1982 g.

Ein Entweichen von salpetriger Säure, das man der specifischen Wirkung des in der Schwefelsäure enthaltenen Wassers auf die Nitrosylschwefelsäure zuschreiben könnte, ist hier, ebenso wie es bei der 60° H_2SO_4 der Fall war, nicht mit Sicherheit zu constatiren. Die obige Differenz von 0,1982 g, die als HNO_3 in Rechnung gebracht wurde, kann nicht auf Entweichen von N_2O_3 zurückgeführt werden, denn dieser letztere Umstand würde eine Abweichung im gerade entgegengesetzten Sinne hervorrufen. Übrigens lässt sich aus unsern Voraussetzungen ableiten, dass keine salpetrige Säure entweichen kann. Aus der mehrfach hingeschriebenen Reaction (1) $SO_5NH + HNO_3 = H_2SO_4 + N_2O_4$ bildet, wie später gezeigt wird, eine nothwendige Folgerung die Reaction (3) $HNO_2 + HNO_3 = H_2O + N_2O_4$; wenn daher in der Flüssigkeit sich in einem gewissen, wenn auch untergeordnetem Maasse die Reaction $SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$ (2) abspielt, so wird sie sofort durch die Reaction (3) ergänzt; die Aufeinanderfolge der Reactionen (2) und (3) ist aber der Hauptreaction (1) vollkommen gleichwerthig, da das Wasser regenerirt wird.

Bei weiterem Durchleiten von Kohlensäure durch einen Theil des Rückstandes ging noch immer N_2O_4 fort, aber mit äusserst geringer Geschwindigkeit. Will man den kleinen Unterschied zwischen der Nitrosylschwefelsäure und HNO_3 im Rückstande nicht als Beweis gelten lassen, dass man es nicht mit N_2O_4 zu thun hat, so spricht doch

dafür das äusserst langsame Entweichen der Untersalpetersäure und die sehr schwache Farbe der Flüssigkeit.

Die hier constatirten Schwierigkeiten vermehren sich, wenn man zu noch verdünnteren Schwefelsäuren übergeht. Dazu kommt noch, dass über einen gewissen Wassergehalt hinaus das Gleichgewicht zwischen HNO_3 und H_2SO_4 sich durch das zwischen H_2O, HNO_3 und H_2SO_4 complicirt; dies ist der Fall, wenn so viel Wasser vorhanden ist, dass weder die vorhandene Schwefelsäure sie vollständig zu binden vermag, noch die Salpetersäure genügend concentrirt ist, um die salpetrige Säure zu Untersalpetersäure zu oxydiren. Das Studium dieser complicirten Gleichgewichtserscheinungen liegt ausserhalb den Grenzen dieser Arbeit.

Über den Zustand der Untersalpetersäure in Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure.

Über diese Frage wurde anfänglich eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, von denen der grösste Theil jetzt übergangen werden kann. Ihr Resultat leitet sich von selbst aus dem bisher Dargelegten ab. Je nach den relativen Mengen von Salpetersäure und Schwefelsäure wird ein grösserer oder kleinerer Theil der zugefügten Untersalpetersäure in Form von Nitrosylschwefelsäure gebunden sein. Nur einige typische Versuche seien beschrieben, die erstens den aufgestellten Satz über den in Mischungen von Untersalpetersäure und Schwefelsäure sich herstellenden Gleichgewichtszustand bekräftigen, andererseits den Nachweis führen, dass, wenn das Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure 1 : 1 oder gar 2 : 1 ist, der weitaus grösste Theil der Untersalpetersäure gebunden ist.

A. Versuche mit Gemischen von Schwefelsäure vom sp. Gew. 1,84 und Salpetersäure vom sp. Gew. 1,52 im Gewichtsverhältniss 1 : 1. Geht man aus von rauchender Salpetersäure, die durch die enthaltene Untersalpetersäure gelbgefärbt ist, und versetzt sie mit conc. Schwefelsäure, so entfärbt sie sich nach und nach; und wenn die Salpetersäure nur 2 bis 3 Proc. N_2O_4 enthält, wirdauf Zusatz von 1 Gewichtstheil Schwefelsäure auf 1 Gewichtstheil Salpetersäure die Mischung fast vollständig farblos, ein Zeichen, dass so gut wie alle Untersalpetersäure chemisch gebunden ist. Fügt man zur farblosen Mischung wieder Untersalpetersäure in grösserer Menge hinzu, so färbt sie sich natürlich von neuem gelbroth.

Ausser diesen äusseren Merkmalen kann auch das Erwärmen der Mischung gewissen Aufschluss ertheilen. Es wurde allerdings mehrfach betont, dass beim Erwärmen eine Neubildung von N_2O_4 stattfindet und dass deshalb die beim Erwärmen entweichende Menge Untersalpetersäure kein directes Maass für die in der Mischung frei vorhandene ist. Folgende zwei Schlüsse sind jedoch berechtigt: 1. wenn unter denselben Umständen von zwei Mischungen die eine in derselben Zeit mehr als die andere verliert, so war auch in jedem Augenblick in der einen Mischung mehr freie Untersalpetersäure vorhanden als in der anderen; 2. wenn beim Erwärmen nur Spuren von N_2O_4 fortgehen, so müssen um so mehr im Gleichgewichtszustand nur Spuren von N_2O_4 vorhanden gewesen sein. Um insbesondere den letzten Schluss anwenden zu können, empfiehlt es sich, von Mischungen auszugehen, die nur wenig Gesammt-Untersalpetersäure enthalten; Gemische von rauchender Salpetersäure (mit etwa 2 Proc. N_2O_4-Gehalt) mit conc. Schwefelsäure ohne weiteren Zusatz von Untersalpetersäure sind die zweckmässigsten.

Erwärmen der Mischung $H_2SO_4 : HNO_3 = 1 : 1$; die Mischung enthielt in 100 cc 1,3850 g N_2O_4, entsprechend 301,10 cc $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4-Lösung.

a) 100 cc der Mischung in einer offenen Schale bei 40° 1 Stunde lang; das zurückgebliebene Volumen 91,20 cc wird auf 100 cc mit Schwefelsäure ergänzt; K Mn O_4-Verbrauch 283,18 cc $^1/_{10}$ N.-Lösung; Verlust = 17,92 cc $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4-Lösung; es sind also fortgegangen 5,95 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure; unter denselben Umständen entfärbt sich rauchende Salpetersäure für sich erwärmt vollständig und wirkt nicht mehr auf Chamäleon.

b) 100 cc werden 1 Stunde lang auf 85 bis 90° erwärmt; bei ungefähr 60° färbt sich die Flüssigkeit deutlich gelb; das zurückgebliebene Volumen = 58,10 cc verbrauchte 104,91 cc $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4-Lösung; der Verlust = 196,19 $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4 Lösung; 65,14 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure sind fortgegangen.

c) 50 cc werden in einem Kölbchen mit langem und schmalem Hals 1 Stunde lang auf 90° erwärmt; das zurückgebliebene Volumen ist noch 46,80 cc und verbraucht 125,78 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung; der Verlust ist 24,77 cc $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4-Lösung oder 16,45 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure.

d) 50 cc in demselben Kölbchen 1 Stunde lang auf 90° erwärmt; nur wird durch die Atmosphäre des Kölbchens ein trockner

Kohlensäurestrom geleitet, der die Dämpfe stets von der Oberfläche entfernt; zurückgebliebenes Volumen nur 29,6 cc, die 41,55 cc K Mn O_4 - Lösung verbrauchten. Verlust 109,00 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganat oder 72,40 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure.

e) Durch 60 cc einer anderen Mischung, die 181,74 cc $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4-Lösung entsprachen, und die in einer Zehnkugelröhre sich befanden, wurde bei 40° während 3 Stunden ein trockner Kohlensäurestrom geleitet; die mitgerissenen nitrosen Gase werden in einer vorgelegten mit conc. Schwefelsäure beschickten Zehnkugelröhre absorbirt; die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte 15,90 cc $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4-Lösung; der Verlust an N_2O_4 ist 8,75 Proc. der anwesenden. Unter denselben Umständen war der Verlust bei der rauchenden Salpetersäure 67,01 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure.

Aus diesen Versuchen, von denen jeder nur den Typus einer ganzen Reihe der angestellten Versuche versinnlicht, sind folgende Schlüsse zu ziehen: 1. da beim Erwärmen auf 40° während einer Stunde nur 5,95 Proc. der vorhandenen Untersalpetersäure fortgegangen sind, so waren nur Spuren von N_2O_4 in Freiheit; 2. beim Erwärmen auf höhere Temperatur (90°) wird das Entweichen der Untersalpetersäure intensiver, nicht nur weil die Flüchtigkeit der Untersalpetersäure zunimmt, sondern auch weil die Wirkung der H NO_3 auf Nitrosylschwefelsäure mit der Temperatur steigt (dass die farblose Flüssigkeit sich beim Erwärmen stark färbt, macht dies jedenfalls wahrscheinlich).

Erwärmen der Mischungen Schwefelsäuremenge:Salpetersäuremenge = 2:1; 50 cc der Mischung verbrauchten 120,92 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganat-Lösung, entsprechend 0,5562 g Untersalpetersäure; die Mischung ist vollständig farblos.

a) 45 cc der Mischung (entsprechend 108,83 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung) $1^1/_2$ Stunden lang auf 40° in offener Schale erwärmt; zurückgebliebenes Volumen 39,3 cc, verbrauchten 107,12 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung. Verlust = 1,71 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung, oder 1,57 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure.

b) 45 cc der Mischung $1^1/_2$ Stunden auf 70°, geblieben 35 cc, die 84,53 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung verbrauchten; Verlust = 24,30 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleon, oder 22,33 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure.

c) 50 cc auf 90° bis 100° eine halbe Stunde lang; geblieben 36,2 cc, die 73,73 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung verbrauchten; Verlust = 47,19 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleon oder 39,03 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure.

d) ähnlich dem Versuche (e) angeordnet; 60 cc der Mischung, entsprechend 128,60 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung, 3 Stunden bei 40° ein Kohlensäurestrom durchgeleitet; die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte 6,90 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung; der Verlust ist 5,39 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure.

Aus diesen Versuchen lassen sich dieselben Schlussfolgerungen ziehen wie früher aus den Versuchen mit dem Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen; der Vergleich zeigt, dass, wenn das Verhältniss der Mengen der Schwefelsäure und der Salpetersäure 2 : 1 ist, noch viel weniger Untersalpetersäure frei ist, als wenn dieses Verhältniss 1 : 1 ist.

Noch ein Versuch sei angeführt, der auf folgender Überlegung beruht: Wenn in den Mischungen von N_2O_4, H NO_3 und H_2SO_4 thatsächlich ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reactionen besteht, so muss es gleichgültig sein, ob man den Salpeterschwefelsäuremischungen Untersalpetersäure oder Nitrosylschwefelsäure hinzugibt (natürlich nur, so lange die hinzugefügte Menge Untersalpetersäure bez. Nitrosylschwefelsäure klein im Verhältniss zur angewendeten Menge der Mischung ist). Der Versuch bestätigt dies. — In einem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure wurde so viel Nitrosylschwefelsäure aufgelöst, dass der Permanganat-Werth der Mischung ungefähr dem des Versuches (e) gleich war; 60 cc der Mischung entsprachen 178,55 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung; nach 3-stündigem Durchleiten von Kohlensäure bei 40° verbrauchte die vorgelegte Schwefelsäure 16,59 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung; der Verlust ist also 9,29 Proc. der anwesenden Untersalpetersäure (wenn man den Permanganat-Werth auf solche umrechnet), an Stelle der 8,75 Proc. im Versuch (e).

Der hier durchgeführte Nachweis, dass in Gemischen von 1 Th. Schwefelsäure und noch mehr in denen von 2 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure der weitaus grösste Theil der Untersalpetersäure in Form von Nitrosylschwefelsäure gebunden ist, ist von gewissem Interesse für die technischen Nitrirungsprocesse, bei denen Gemische von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure angewendet werden. Der Einfluss der vorher in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen N_2O_4 ist der einer im Nitrirungsgemisch gelösten Nitrosylschwefelsäure, natürlich in dem Verhältnisse, dass die Hälfte der N_2O_4 in Nitrosylschwefelsäure, die andere in Salpetersäure übergegangen zu denken ist.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure.

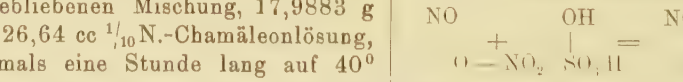
Der Vorgang beim Auflösen von Nitrosylschwefelsäure in conc. Salpetersäure ist die genaue Umkehrung desjenigen, der sich beim Zusatz von Untersalpetersäure zu conc. Schwefelsäure abspielt. Es tritt eine geringe Zersetzung ein, die aber bald aufhört in Folge der Gegenwirkung der entstandenen Schwefelsäure. Entsprechend dem Satze, dass die Affinität der conc. Schwefelsäure zur Untersalpetersäure um sehr viel die oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure überwiegt, ist die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch die Salpetersäure nur eine geringfügige. Beim Auflösen kleiner Mengen von Nitrosylschwefelsäure in farbloser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 färbt sich die letztere schwach an; mit dem Wachsen der Menge der gelösten Nitrosylschwefelsäure färbt sich die Lösung ebenso wie die Atmosphäre stark gelb-roth. Die Versuche, durch Erwärmen dieser Auflösungen die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure analytisch nachzuweisen, haben jetzt, nachdem diese Wirkung auch in conc. Schwefelsäurelösung nachgewiesen worden war, an Interesse eingebüsst. Ein einziger möge als Beispiel angeführt werden.

27,0869 g einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in conc. Salpetersäure, die 1,5561 g SO_5NH enthielten (entsprechend 245,05 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung) wurden bei 40° eine Stunde lang erwärmt (in einem flachen Wägegläschen); das Gewicht der zurückgebliebenen Lösung betrug 25,2872 g; eine Probe von 6,9972 g wurde daraus entnommen und mit Chamäleon titrirt; das Resultat, umgerechnet auf die gesammten 25,2872 g ergab einen Permanganatverbrauch von 178,03 cc; der Verlust ist also 67,02 cc von den vorhanden gewesenen 245,05 cc $^1/_{10}$ N.-Lösung von Chamäleon. — Ein Theil der zurückgebliebenen Mischung, 17,9883 g äquivalent 126,64 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung, wurde nochmals eine Stunde lang auf 40° erwärmt; der neue Verlust war, wie die Analyse eines Theiles des Rückstandes zeigte, 34,78 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung; von der zurückgebliebenen Lösung wurde ein Theil, 10,5171 g, entsprechend 57,85 cc $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung, weitere 2 Stunden auf 40° erwärmt; der Rückstand verbrauchte nunmehr nur 10 cc $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung.

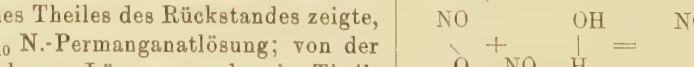
Als analytisches Interesse besitzend, sei erwähnt, dass solche stark rauchende Salpetersäuren sich nicht leicht durch directes Zufliessen zu erwärmter Permanganatlösung analysiren lassen. Bei der Berührung mit der auf 40° gebrachten Permanganatlösung entweicht etwas Untersalpetersäure in Dampfform und die Bestimmungen fallen um etwa 0,5 Proc. zu niedrig aus. Man könnte dies durch besondere Vorsichtsmaassregeln, z. B. durch Eintauchenlassen der Büretten-Ausflussspitze unterhalb des Niveaus der Chamäleonlösung vermeiden. Man verfährt aber sicherer so, dass man eine abgewogene Menge (oder ein bestimmtes Volumen) der Salpetersäure mit conc. Schwefelsäure, unter Vermeiden jedes zu starken Erwärmens, in einem Maasskölbchen bis zur Marke auffüllt und nun die erhaltene Mischung mit Permanganat titrirt. Die Untersalpetersäure ist dann als Nitrosylschwefelsäure fixirt, und die Titration fällt genau aus.

Salpetersäure von etwas geringerer Concentration, etwa vom sp. Gewicht 1,45 wirkt stärker auf die Nitrosylschwefelsäure; die Färbung bei demselben Gehalt an Nitrosylschwefelsäure ist jedenfalls viel intensiver. Die Erklärung dieser Erscheinung scheint uns die folgende zu sein: die Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure ist im Wesentlichen eine oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf die in der Nitrosylschwefelsäure enthaltene salpetrige Säure, eine Wirkung, die durch das Entstehen freier Schwefelsäure gehemmt wird. Je geringer die Masse der Schwefelsäure, um so weiter geht die Oxydation der salpetrigen Säure zu N_2O_4 und würde die Masse der Schwefelsäure auf Null heruntersinken, so würde die Oxydation zu N_2O_4 eine vollständige werden. Eine nothwendige Folgerung dieser Überlegungen ist daher die Reaction (1) $HNO_2 + HNO_3 = N_2O_4 + H_2O$, die schon längst vermuthet, aber noch nicht bewiesen worden ist; allerdings ist nicht zu übersehen, dass auch die letzte Reaction eine umkehrbare ist; die umgekehrte Reaction $N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$ ist ja längst bekannt.

Die beiden Reactionen: a)



und b)



sind einander ganz analog.

Bei der Behandlung von Nitrosylschwefelsäure mit Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,45 wirken nun beide, Wasser und Salpetersäure, auf die Nitrosylschwefelsäure; die salpetrige Säure, die durch die Wirkung des Wassers entsteht, wird jedoch sofort zu N_2O_4 durch die Salpetersäure oxydirt, wobei das Wasser regenerirt wird.

Geht man zu noch verdünnteren Säuren über, so tritt immer mehr zur gelben Farbe die blaue der salpetrigen Säure hinzu, so dass sich eine gelblich-grüne Farbe herausbildet; bei der Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 (etwa) löst sich die Nitrosylschwefelsäure nur unter Gasentwickelung und blau-grüner Färbung auf.

Folgender Versuch ist von Interesse: Setzt man zu der grünlich-gelben Auflösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 concentrirte Schwefelsäure hinzu, so verschwindet zunächst die grüne Farbe, und es bleibt eine stark gelbroth gefärbte Lösung; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure verschwindet diese Färbung nach und nach. Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaassen: die ersten Antheile der hinzugefügten conc. Schwefelsäure werden zur Bindung des in der Salpetersäure vorhandenen Wassers verbraucht; die Wirkung des Wassers verschwindet, und es tritt die rein gelbe Färbung der Untersalpetersäure auf; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure wird die Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt.

Durch die gewonnenen Erfahrungen werden manche bekannte Erscheinungen erklärt:

a) in rauchender Salpetersäure ist nur N_2O_4 vorhanden, eine Thatsache, die Marchlewski[1]) auf einem anderen Wege festzustellen gesucht hat.

b) die Beobachtung Lunge's, dass conc. Salpetersäure mit Arsentrioxyd fast ausschliesslich N_2O_4 entwickelt, während bei verdünnten Säuren viel oder sogar ausschliesslich N_2O_3 gebildet wird, lässt sich sehr gut durch die Oxydation der zunächst entstehenden salpetrigen Säure durch die conc. Salpetersäure erklären.

c) die Wirkung der schwefligen Säure auf conc. Salpetersäure verläuft in zwei Stadien:

1. $SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + N_2O_4$
2. $H_2SO_4 + N_2O_4 = SO_2 \begin{matrix} OH \\ ONO \end{matrix} + HNO_3.$

Im Anfang besteht hauptsächlich die erste Reaction, und die Flüssigkeit färbt sich wegen der gebildeten Untersalpetersäure stark gelb-roth; je mehr aber die Reaction fortschreitet, um so reicher wird die Flüssigkeit an Schwefelsäure und ärmer an Salpetersäure, und um so mehr kommt die Reaction (2) zur Geltung. Die Reactionen (1) und (2) vereinigen in sich die Thatsache, dass man durch Einleiten von schwefliger Säure in Salpetersäure Nitrosylschwefelsäure darstellen kann, mit der Peligot'schen Beobachtung, nach welcher bei diesem Process Untersalpetersäure entsteht.

[1]) Marchlewski, Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren, Zeitschr. für anorg. Chemie. No. 1, 368.

Endschlüsse.

1. Die Reaction zwischen Schwefelsäure und Untersalpetersäure ist eine umkehrbare, indem auch die entstehende Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure einwirkt; infolge dessen stellt sich in Mischungen von Untersalpetersäure und Schwefelsäure ein Gleichgewichtszustand her, wobei alle 4 Körper, Schwefelsäure, Untersalpetersäure, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, nebeneinander vorhanden sind.

2. Bei der conc. Schwefelsäure (66° Bé.) ist die Umwandlung der Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure die Hauptreaction; die entgegengesetzte Reaction kommt erst dann zur Geltung, wenn die Menge der Schwefelsäure sehr gering ist im Vergleich mit der der Salpetersäure.

3. Die Affinität der Schwefelsäure zur Untersalpetersäure nimmt mit wachsendem Wassergehalt sehr rasch ab, sodass bei Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,65 die Einwirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure auf den ersten Plan tritt; von der hinzugefügten Untersalpetersäure bleibt daher ein grosser Theil frei, obwohl die Menge der Salpetersäure, die sich ja erst bei der Reaction bildet, gering ist.

4. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Menge der Schwefelsäure die der Salpetersäure so weit, dass sämmtliche Untersalpetersäure so gut wie quantitativ im Zustande von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure vorhanden ist; die in den früheren Arbeiten von Lunge aufgestellten Schlüsse behalten daher, was ihre Anwendung auf die Praxis der Schwefelsäurefabrikation betrifft, ihre volle Geltung.

5. Genau dasselbe gilt von der von Lunge und seitdem von vielen Anderen ausgeübten analytischen Bestimmung der nitrosen Gase durch Absorbtion in conc. Schwefelsäure, weil auch in diesem Falle die Menge der Schwefelsäure stets eine stark überwiegende ist.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose.

Die vorliegende Arbeit über die Salpetersäureester der Cellulose erstreckt sich nur über die Producte, die durch Nitrirung der Cellulose in Gemischen von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure entstehen, hat aber nicht den Anspruch, auch diesen so begrenzten Gegenstand erschöpfend zu behandeln. Auch bei der erwähnten Beschränkung ist die Anzahl der zu variirenden Bedingungen in ihren möglichen Combinationen eine so gewaltige, dass zu ihrer vollständigen Untersuchung eine ausserordentlich grosse Zahl von Versuchen nothwendig wäre. Um nur die wichtigsten unter diesen Versuchsbedingungen zu nennen, seien erwähnt: a) das Verhältniss der Gewichtsmengen der Schwefelsäure und der Salpetersäure, b) das Verhältniss zwischen der Menge der Cellulose und der des Nitrirungsgemisches, c) die Dauer der Nitrirung, d) die Temperatur, e) die Art der Nitrirung. Der Einfluss jeder dieser Bedingungen ist kein vollständig eindeutiger und ändert sich nicht ganz unwesentlich mit der Änderung der übrigen Versuchsbedingungen ab. Zu diesen Umständen kommt aber noch hinzu, dass die Versuche auf diesem Gebiete sehr zeitraubend sind; blos das Auswaschen und Trocknen der Producte nimmt etwa zehn Tage in Anspruch. Die Anstellung vieler Parallelversuche ist aber beim Arbeiten in einem Unterrichtslaboratorium ausgeschlossen; wenn auch die Nitrocellulose unter den gewöhnlichen Umständen eine recht unschuldige Substanz ist, so ist doch Vorsicht beim Umgehen mit ihr geboten; das Aufbewahren grösserer Mengen der Substanz im Exsiccator wurde daher möglichst vermieden.

Diese Umstände sind es auch, die zum Theil daran Schuld sind, dass auf diesem Gebiete so wenig ausführliche, den Gegenstand einigermaassen umfassende Untersuchungen vorliegen; in neuerer Zeit wären als solche die Arbeiten von Eder und die von Vieille zu bezeichnen. Dagegen finden sich selten über einen Gegenstand so viele, in allen möglichen Zeitschriften zerstreute kurze Abhandlungen, Bemerkungen, Beobachtungen, oft von geringer Zuverlässigkeit, die die sichere Feststellung der auf diesem Gebiete wichtigen Thatsachen nicht wesentlich gefördert haben. Von einer Litteraturzusammenstellung, die ungebührlich viel Platz nehmen würde, sei daher Abstand genommen.

Zwischen den Resultaten der auf diesem Gebiete grundlegenden Arbeiten von Eder und Vieille herrschen in manchen Beziehungen erhebliche Unterschiede. Während in den deutschen Lehr- und Handbüchern die Forschungen Eder's der Darlegung zu Grunde gelegt werden[1]), erfreuen sich bei den französischen Fachmännern (Bruley, Vignon u. s. w.) die Vieille'schen Resultate allgemeiner Anerkennung. Es war eine der Aufgaben dieser Arbeit, gerade über die Punkte, in welchen die Arbeiten Eder's und Vieille's auseinandergehen, Gewissheit zu verschaffen.

Leider war uns die Arbeit Vieille's im Originale unzugänglich, da der Band II des „Mémorial des poudres et salpêtres", in dem diese Arbeit abgedruckt ist, nicht mehr im Handel zu finden ist. Wir mussten uns daher mit den Auszügen in den verschiedensten Zeitschriften und Büchern begnügen.

Allgemeines über die Anordnung der Versuche.

Die angewandte Baumwolle war „chemisch reine Verbandwatte"; zur Entfernung eines etwaigen Fettgehaltes wurde sie zuerst in schwacher Sodalösung einige Zeit gekocht, dann mit Wasser gut ausgewaschen und schliesslich noch mit Alkohol und Äther ausgezogen. Der Aschengehalt der Cellulose war ein äusserst kleiner; mehrere Bestimmungen ergaben im Mittel nur 0,06

[1]) Siehe insbesondere: Romocki, Geschichte der Explosivstoffe, und Guttmann, Industrie der Explosivstoffe.

Proc. Asche. Unmittelbar vor der Nitrirung wurde die Baumwolle bei 100° bis zum fast constanten Gewicht getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und ins Nitrirungsgefäss gebracht. Das Säuregemisch wurde durch Zusammenbringen abgewogener Mengen chemisch reiner conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,52 hergestellt; beide wurden analysirt und zeigten: die erstere einen Gehalt von 95,62 Proc. H_2SO_4, die zweite von 93,76 Proc. HNO_3 und 1,60 bis 2 Proc. Untersalpetersäure. Die Nitrirung geschah in einem Gefäss von folgender Form: In den Hals eines cylindrischen dickwandigen Glases ist ein Glasdeckel vacuumdicht eingeschliffen, der in der Mitte einen angeschmolzenen Scheidetrichter und seitlich eine gebogene, mit einem Hahn versehene, ebenfalls angeschmolzene Röhre trägt; ausserdem findet sich im Deckel eine Öffnung, durch die ein Thermometer (mittelst Asbest und Wasserglas vollkommen dicht befestigt) hindurchgeht. Die Cellulose wird ins Gefäss gebracht, der Deckel aufgesetzt und in den Scheidetrichter das Säuregemisch gebracht; nun wird die seitliche Röhre mit einer gut wirkenden Wasserstrahlluftpumpe verbunden und im Innern des Gefässes ein starkes Vacuum erzeugt, wodurch die Luft aus der Baumwolle zum allergrössten Theil entfernt wird. Ist dies erreicht, so unterbricht man durch Schliessen des an der Röhre befindlichen Hahnes die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe, öffnet dagegen den Hahn des Scheidetrichters und lässt das Säuregemisch zur Cellulose langsam zufliessen. Sollte die Nitrirung bei einer Temperatur, die höher als die gewöhnliche ist, geschehen, so erwärmte man das Säuregemisch auf eine Temperatur, die um einige Grade höher als die gewünschte war, brachte es in den Scheidetrichter und liess es erst dann zur Baumwolle zufliessen, wenn es die genau gewünschte Temperatur hatte. Das durch den Deckel hindurchgehende Thermometer gestattet, die Temperatur im Gefäss genau zu verfolgen. Das Gefäss mit dem Nitrirungsgemisch wird dann in ein grosses Wasserbad gestellt, das auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird. Bei manchen Nitrirungen, die eine lange Zeit dauerten und bei denen die Temperatur so wie so (z. B. über Nacht) nicht constant gehalten werden konnte, wurde der beschriebene Apparat einfach durch Präparaten-Cylinder mit eingeriebenem Stöpsel ersetzt.

Nachdem die Nitrirung beendigt war, wurde das Säuregemisch abdecantirt, soweit es ging, die Nitrocellulose auf einen Porzellantrichter (mit Siebplatte) gebracht und mittels Saugen mit einem Vacuum und Drücken die überschüssige Säure möglichst vollständig ausgepresst. Der Ballen wurde nun in viel kaltes Wasser gebracht und im Wasser zur Vermeidung jedes stärkeren Erwärmens schnell herumgeführt. Das Waschen geschah in Porzellanschalen, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser. Das Auswaschen wird beschleunigt, wenn man vor jedem Erneuern des Wassers die Nitrocellulose wieder auf den Porzellantrichter bringt und das aufgesaugte Wasser durch Saugen und Drücken möglichst entfernt. Das Waschen wird so lange fortgesetzt, bis das auf diese Weise abgesaugte Wasser keine Spur von saurer Reaction mehr zeigt. Das vollständige Auswaschen der Nitrocellulose nimmt, je nach ihrer physikalischen Structur, verschiedene Zeit in Anspruch; gewöhnlich dauert es etwa 2 bis 3 Tage.

Die beschriebene Arbeitsweise war nicht immer anwendbar; beim Nitriren mit Gemischen, die einen grossen Überschuss von Schwefelsäure enthalten, zerfällt die Nitrocellulose in ein kurzfaseriges Pulver, das in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Das Säuregemisch sammt Nitrocellulose wurde nach beendigter Nitrirung in viel eiskaltes Wasser gegossen und durch den Porzellantrichter, dessen Siebplatte mit Leinwand oder Filtrirpapier bedeckt war, abfiltrirt. Die abfiltrirte Nitrocellulose wurde dann in grossen Erlenmeyerkolben durch Decantation gewaschen. Die ausgewaschene Nitrocellulose wird dann entweder in einem vor Licht geschützten Vacuumexsiccator über Schwefelsäure, oder in einem besonderen Apparat in einem trockenen Luftstrom von 40° getrocknet. Der durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Luftstrom streicht durch ein Glasgefäss, welches die Nitrocellulose enthält; das Gefäss ist cylindrisch und verjüngt sich unten zu einer Röhre, die zuerst vertical, dann horizontal gebogen ist. Kurz vor der Stelle, an der sich das Gefäss zu verjüngen beginnt, ist eine Siebplatte aus Porzellan angebracht, auf der die Nitrocellulose aufruht. Oben ist das Gefäss durch einen eingeschliffenen Deckel geschlossen, an dem sich eine seitlich angeschmolzene Röhre und in der Mitte eine Öffnung befinden. Durch die Öffnung geht, mittels eines Kautschukstopfens befestigt, ein Thermometer, das bis zur Nitrocellulose reicht. Gewöhnlich wurden zwei solche Apparate nebeneinander gebraucht und mittels eines T-Rohres der Luftstrom auf beide vertheilt. Diese Einrichtung gestattet, zu gleicher Zeit zwei verschiedene Nitrocellulosen zu trocknen. Um nun diese Apparate zu erwärmen

und auf constanter Temperatur zu halten, befanden sie sich in einem Asbestkasten von entsprechenden Dimensionen, dessen Boden durch eine ganz kleine Flamme erhitzt wurde. Der Asbestkasten wird aus grösseren Asbestplatten zusammengestellt, die durch Eisendraht zusammengenäht sind; die Fugen werden mit in Wasserglas getränktem Asbestpapier gedichtet. Der obere Deckel (ebenfalls aus Asbest) ist beweglich und hat zwei Öffnungen, durch welche das Thermometer und die am Deckel des Gefässes angeschmolzene Röhre, durch welche die Luft entweicht, herausragen. Sonst finden sich noch in einer seitlichen Wand des Asbestkastens zwei kleine Öffnungen, durch welche die am Boden der Gefässe angesetzten horizontalen Röhren, durch die die Luft zugeleitet wird, hindurchgehen. In der Höhe der Nitrocellulose finden sich im Asbestkasten in zwei gegenüberliegenden Wänden zwei kleine Fensterchen, durch die man hindurchsehen und den Vorgang beobachten kann. Um den Boden des Kastens vor der directen Einwirkung der Flamme zu schützen, wird der Kasten auf eine Asbestplatte gestellt. Dieser kleine Asbestapparat, dessen Herstellung kaum mehr als eine Stunde Arbeit in Anspruch nimmt, leistet sehr gute Dienste. Ist die Temperatur einmal regulirt, so betragen die Schwankungen während mehrerer Stunden nicht mehr als $^1/_2$ bis 1°[2]). Nach dem Austritt aus dem Gefäss mit der Nitrocellulose streicht die Luft nochmals durch eine Flasche mit conc. Schwefelsäure, die den Zweck hat, etwaige durch Zersetzung der Nitrocellulose durch das Erwärmen entstandene salpetrige Gase zu absorbiren. Die beiden Flaschen mit conc. Schwefelsäure werden nun mittels eines T-Rohres mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, die den Luftstrom erzeugt.

Durch diesen Apparat wird bedeutend viel an Zeit gespart; während das Trocknen im Exsiccator bis zum constanten Gewicht 7 bis 8 Tage dauert, nimmt es hier, wenn die Nitrocellulose vorher vom aufgesaugten Wasser durch Pressen sorgfältig befreit wurde, nur 12 bis 15 Stunden in Anspruch. Vergleichende Versuche mit Producten, auf die eine oder andere Art getrocknet, zeigten absolut keinen Unterschied im Stickstoffgehalt; jedoch findet eine minimale Zersetzung statt, denn die vorgelegte Schwefelsäure verbrauchte gewöhnlich 2 bis 3 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung, und liess man die durch den Luftstrom mitgerissenen Wasserdämpfe sich am Deckel des Gefässes verdichten (durch theilweises Herausziehen des Gefässes aus dem Asbesttrockenschrank), so reagirte das Wasser oft ganz schwach sauer. Wenngleich wiederholte vergleichende Versuche keinen nachweisbaren Unterschied in den Analysenzahlen zwischen den im Exsiccator und in diesem Apparat getrockneten Producten ergeben haben, so wurde dennoch in den mehr oder weniger wichtigen Fällen dem langsameren, aber sichererem Trocknen im Vacuumexsiccator der Vorzug gegeben.

Die Stickstoffbestimmung in der getrockneten Nitrocellulose geschah im Lunge'schen Gasvolumeter. Die Auflösung der Nitrocellulose in conc. Schwefelsäure geschah meistens im Trichter des Schüttelgefässes selbst, der zu diesem Zweck mit dem von Lunge empfohlenen Schwanenhalstrichterchen versehen war; bei den kurzfaserigen Nitrocellulosen, die leicht verstäuben und deren Hineinbringen in den Trichter nicht leicht ohne Verlust zu bewerkstelligen ist, wurde es vorgezogen, die Auflösung in einem geschlossenen Wägegläschen vorzunehmen. Die Auflösung dauert gewöhnlich $^1/_2$ bis 1 Stunde, doch gab es Fälle, bei denen wegen der physikalischen Beschaffenheit der Nitrocellulose und ihrer schweren Durchdringlichkeit die Auflösung in der nothwendigerweise beschränkten Schwefelsäuremenge mehrere Stunden (manchmal 24 Stunden) brauchte. Die Analysenresultate fallen ausserordentlich genau aus. Die Unterschiede zwischen den Bestimmungen sind selten grösser als 0,1 bis 0,2 cc NO für 1 g Substanz, was in den Procenten Stickstoff nur etwa 0,01 Proc. ausmacht[3]). Die Angabe der Resultate geschieht in der Folge meistens in cc NO (auf 0° und 760 mm red.) für 1 g Nitrocellulose und nur hie und da in Procenten Stickstoff. Die erste Art der Angabe ist entschieden die rationellere. Die Unterschiede und die Abgrenzungen treten viel schärfer hervor als bei den etwa 17mal kleineren Zahlen, durch welche sich die Stickstoffprocente ausdrücken.

Ausser dem Stickstoffgehalt wurde die Nitrocellulose stets auf ihr Verhalten gegenüber dem polarisirten Lichte und auf ihren Gehalt an unangegriffener Cellulose qualitativ und wenn nöthig quantitativ geprüft.

[2]) Wie ersichtlich, erwärmt sich hier die Luft auf 40° erst bei der Berührung mit dem Glasgefäss und der Nitrocellulose selbst. Das umgekehrte Verfahren, bei dem die Luft vorgewärmt wird, bietet im Kleinen ausserordentliche Schwierigkeiten.

[3]) Gelegentlich wurde auch die von Chenel vorgeschlagene Methode, die eine Modification der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode darstellt, geprüft (genaue Beschreibung: Mémorial des poudres et salpêtres, T. VIII p. 45). Die Methode gibt gute Resultate, erfordert aber viel Zeit und Arbeit.

Oft wurde die Löslichkeit in Ätheralkohol bestimmt; es ist darunter stets zu verstehen die Löslichkeit in Gemischen von drei Theilen Äther auf einen Theil Alkohol nach mehrtägiger erschöpfender Behandlung.

Auch die Ausbeute wurde stets bestimmt und wird sie, wo sie irgendwie wesentlich ist, angegeben.

Von den mehr als hundert angestellten Nitrirungen bezieht sich ein sehr grosser Theil auf die Nitrirung der Cellulose in Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure; doch genügen diese Versuche noch nicht zur sicheren zahlenmässigen Feststellung des Einflusses aller Versuchsbedingungen; die Arbeit trägt daher theilweise den Charakter der Unvollständigkeit, und wird das Fehlende und Zweifelhafte wohl durch weitere Untersuchungen ergänzt und festgelegt werden.

I. Über den höchsten durch Gemische von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure (1,52) zu erreichenden Nitrirungsgrad.

Über diese Frage gehen die von Eder[3]) und Vieille erhaltenen Resultate auseinander. Nach Eder enthält das durch Nitrirung mit einem Gemisch aus 3 Gewichtstheilen conc. Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure entstehende Product nach Digestion mit Ätheralkohol (wodurch 1,2 bis 5,8 Proc. ausgezogen wurden) und Trocknen 13,91 Proc. N (nach anderen Analysen 13,74 und 13,82 Proc.), entsprechend 222,12 cc NO für 1 g Nitrocellulose, an Stelle des dem Hexanitrat zukommenden Gehaltes von 14,17 Proc. N (226,27 cc NO für 1 g); er betrachtet das erhaltene Product als das wirkliche Cellulosehexanitrat. Nach Vieille[4]) dagegen enthält das höchstnitrirte unter diesen Bedingungen zu erhaltende Product nur 214 cc NO für 1 g oder 13,40 Proc. N, was ungefähr einer elffach nitrirten Cellulose (C_{24}) oder einem Gemisch von gleichen Theilen Hexa- und Pentanitrocellulose (C_{12}) entspricht; eine elffach nitrirte Cellulose würde in der That 215,17 cc NO für 1 g liefern und 13,47 Proc. N enthalten. Aus diesem und anderen Gründen verdoppelt Vieille die Formel der Cellulose und schreibt die Formel der höchstnitrirten Cellulose $C_{24}H_{29}O_9(O.NO_2)_{11}$. Das Vieille'sche Resultat wird auch von anderen französischen Forschern bestätigt, wie Vignon[5]), der nach wiederholter Nitrirung mit Gemischen von 3 Theilen Schwefelsäure und ein Theil Salpetersäure (1,50) nur auf den Gehalt von 213 cc NO für 1 g kommt.

In der deutschen Litteratur wird der Eder'sche Werth befürwortet durch Guttmann, der im Grossen eine Nitrocellulose mit 13,65 Proc. N hergestellt haben soll und durch Romocki[6]).

Da diese Frage für die Bestimmung der Anzahl der Nitrirungsstufen der Cellulose und die Beantwortung der anderen Frage über die Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol von Bedeutung ist, so wurde versucht, sie durch zahlreiche sorgfältige Versuche zu entscheiden.

Die ersten Versuche wurden mit dem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (1,52) und 3 Th. Schwefelsäure (1,84) angestellt; auf etwa 2,5 g Cellulose kamen 30 g Salpetersäure und 90 g Schwefelsäure (zusammen etwa 70 cc Gemisch). Nach 24stündiger Einwirkung, wobei die Temperatur während des Tages auf 15° gehalten wurde, enthielt das Product in 3 Versuchen 213,30 cc, 213,71 cc und 213,15 cc NO für 1 g. Ein anderer Versuch bei 10° — während 10 Stunden — ergab 213,63 cc NO für 1 g Nitrocellulose. Dass die Erhöhung der Temperatur auf 40° und höher, oder ihre Erniedrigung auf 0° den Gehalt an Stickstoff nicht vermehrt, wird an der Stelle, wo vom Einfluss der Temperatur gesprochen wird, zu ersehen sein.

Ausser der Temperatur konnte noch das Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen der Schwefelsäure und Salpetersäure von Einfluss sein. Vermehrt man die Menge der Schwefelsäure, so sinkt der Nitrirungsgrad, vermindert man dagegen die Schwefelsäuremenge, so findet ein sicher constatirtes, aber äusserst geringes Ansteigen des Stickstoffgehaltes statt. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, die in einer späteren Tabelle zusammengestellt sind, sei hier nur erwähnt, dass das Maximum des Stickstoffgehaltes etwa beim Verhältniss von $^1/_4$ Gewicht Schwefelsäure auf 1 Gewicht Salpetersäure liegt; 1 g Nitrocellulose lieferte dann 214,61 cc NO und dies ist auch der höchste durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure von uns erreichte Stickstoffgehalt.

[3]) Berliner Berichte 13, 176.

[4]) Comptes rendus 95 (1882), 132.

[5]) Comptes rendus 1898, 6. Juni: „Nitration de la Cellulose et de ses dérivés hydro et oxy."

[6]) In Romocki, Geschichte der Explosivstoffe S. 192 Band II ist das Vieille'scheResultat durch folgenden Satz vollständig entstellt: „Vieille hält eine von ihm untersuchte Schiessbaumwolle .... die für die N-Bestimmung 202,1 cc NO aus dem g, also 12,67 Proc. N ergab, für das Product einer elffachen (! !) Nitration". Es fällt allerdings Vieille nicht ein, eine Pentanitrocellulose für eine elffach nitrirte auszugeben!

Dieses Resultat stimmt also sehr gut mit dem Vieille'schen, der 214 cc erhalten hat, und diese Zahl nähert sich so sehr der für eine Endecanitrocellulose geltenden — 215,17 cc NO für 1 g —, dass man es mit Vieille für wahrscheinlich halten kann, dass hier kein Gemenge gleicher Theile Hexa- und Pentanitrocellulose, sondern ein einheitlicher Körper vorliegt.

Da durch diese Versuche die Existenz der Hexanitrocellulose in Frage gestellt wird, wurde es versucht, die Schwefelsäure durch ein anderes wasserentziehendes Mittel zu ersetzen, und es lag nahe, Phosphorsäureanhydrid anzuwenden. Schon Warren[7]) wendet es in allerdings unverständlicher Weise an (er behandelt die Nitrocellulose mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und P_2O_5, einem Gemisch, welches bekanntlich Nitrocellulose verseifend auflöst) und einige Zeit, nachdem unsere Versuche angestellt wurden, veröffentlichte Hoitsema[8]) ähnliche Versuche. — Es wurden gleiche Gewichtstheile Salpetersäure- und Phosphorsäureanhydrid, und zwar 100 cc des Gemisches auf etwa 2,5 g Cellulose verwendet. Nach 24stündigem Einwirken lieferte das Product a) 221,44 cc, b) 221,63 cc NO entsprechend im Mittel 13,87 Proc. N. Weitere Versuche wurden nicht ausgeführt, um nicht in das von Hoitsema bearbeitete Gebiet einzugreifen. Für uns sind diese Versuche wichtig, da sie beweisen, dass der mit Salpeterschwefelsäure erhaltene niedrige Gehalt an Stickstoff nicht etwa auf Verunreinigungen der angewendeten Cellulose zurückzuführen ist. Der Gehalt von 13,87 Proc. N liegt nicht weit von dem der Hexanitroverbindung 14,17 Proc. Das Resultat dieser beschriebenen Versuche kurz zusammengefasst lautet:

In Übereinstimmung mit Vieille ist die höchste durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure zu erreichende Nitrirungsstufe die **elffach nitrirte** Cellulose (C_{24}); die Existenz der zwölffach nitrirten, also der wirklichen Hexanitrocellulose (C_{12}) muss aber zugegeben werden, da man auf anderem Wege zu Producten gelangt, die einen der Hexanitrocellulose sehr nahe liegenden Stickstoffgehalt zeigen.

II. Über die Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol.

In dieser allgemeinen Form ist die Frage über die Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol, wie wir sehen werden, keiner eindeutigen Antwort fähig, da bei dem complicirten Bau des Cellulosemolecüls verschiedene Pentanitrocellulosen denkbar sind, die einen löslich, die anderen unlöslich in Ätheralkohol. Die Frage, die uns jetzt beschäftigen wird, ist eine viel beschränktere, aber darum auch einer präcisen Antwort fähige: „Ist die unter den gewöhnlichen Bedingungen der Nitrirung mit Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure, ohne vorhergehendes Auflösen der Cellulose, entstehende Pentanitrocellulose in Ätheralkohol löslich oder nicht?“ Eder und Vieille behandeln die Frage der Löslichkeit der Pentanitrocellulose in ihrer allgemeinen Form, kommen aber zu entgegengesetzten Resultaten. Nach Eder ist die Pentanitrocellulose in Ätheralkohol löslich; nach Vieille ist sie es nicht, sondern die Löslichkeit beginnt erst, wenn der Gehalt an Stickstoff etwa auf 190 cc NO für 1 g herabgesunken ist, ein Gehalt, der etwa der neunfach nitrirten Cellulose (C_{24}) entspricht (190,95 cc NO), ein anderer Grund für Vieille, die Formel der Cellulose mit C_{24} zu schreiben.

Entsprechend der oben gegebenen Fragestellung kann die Antwort nur durch Versuche mit concentrirten Säuren und, entsprechend der Unsicherheit in der Feststellung von chemischen Individuen, nur auf indirectem Wege sich ermitteln lassen.

A. Das durch Nitrirung mit Gemischen von $^1/_4$ bis zu 3 Gewichtstheilen Schwefelsäure auf 1 Theil Salpetersäure erhaltene Product war angenähert eine Endecanitrocellulose; dieses Product gibt, wie bekannt, an Ätheralkohol einige Procente einer niedriger nitrirten Cellulose ab. Das durch Nitrirung mit 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure entstehende Product mit 213,30 cc NO enthielt 1,7 bis 1,9 Proc. löslicher Bestandtheile, dagegen das — durch Nitriren mit $^1/_4$ Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure — mit 214,61 cc NO nur 0,95 bis 1,17 Proc.; das erste Resultat stimmt mit den Angaben von Eder, Abel[9]) u. A. Den Gehalt des löslichen Theiles an Stickstoff ermittelte Eder zu 11,98 Proc. N. Bei den kleinen Mengen, mit denen wir operirten, konnte die Analyse des löslichen Theiles mit den von uns hergestellten Präparaten nicht ausgeführt werden. Der Güte der Direction der Eidgenössischen Schiessbaumwollefabrik in Thun verdanken wir aber die Zuwendung einer grösseren Menge höchst nitrirter Schiessbaumwolle, mit der wir die Versuche anstellen konnten. Der Gehalt der

[7]) Chemical News (1896), 239.
[8]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898 Heft 8.
[9]) Dingl. polyt. Journ. 185, 154, 157.

letzteren an Stickstoff ergab sich in drei Versuchen zu 211,46 cc, 211,45 cc und 211,11 cc NO für 1 g; sie enthielt 3,6 bis 4,1 Proc. in Ätheralkohol löslicher Bestandtheile. Diese Nitrocellulose wurde zuerst mit Alkohol heiss extrahirt, wobei aus dem Extract eine schmutzig-braune Masse fällbar war; der Rückstand von der Alkoholextraction wurde mit Ätheralkohol behandelt, die Lösung mit Wasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet; der Gehalt des so isolirten löslichen Theiles an Stickstoff ergab sich in zwei verschiedenen Versuchen zu 193,30 cc und 192,85 cc NO für 1 g, entsprechend 12,10 Proc. N, also nahe übereinstimmend mit dem Eder'schen Resultat. Wenngleich diese Daten mit den Angaben von Eder stimmen, so muss doch ihre Deutung eine andere als die seinige sein. Nach Eder ist der bei der Nitrirung entstehende Körper Hexanitrocellulose, verunreinigt durch geringe Menge einer in Alkoholäther löslichen Substanz, die er, um ihrer Zusammensetzung gerecht zu werden, als ein Gemenge von Penta- und Tetranitrocellulose (C_{12}) auffasst. Nach dem Ergebniss unserer Versuche enthält aber das Nitrirungsproduct nur 214,6 cc NO, kann daher entweder als eine einheitliche elffach nitrirte Cellulose (C_{24}) aufgefasst werden, oder als ein Gemenge von Hexa- und Pentanitrocellulose (C_{12}); im letzteren Falle, will man also die Classification Eder's beibehalten, so muss wegen der Unlöslichkeit des Körpers in Ätheralkohol, abgesehen von den geringen Mengen der beigemengten Verunreinigung, die Pentanitrocellulose als in Ätheralkohol unlöslich erklärt werden. Die etwa noch denkbare Annahme, dass die Pentanitrocellulose löslich sei, ihre Löslichkeit aber durch die Gegenwart der gleichen Menge Hexanitrocellulose fast auf Null herabgedrückt wäre, ist äusserst unwahrscheinlich und entbehrt jeder Analogie. Will man die Löslichkeit der wirklichen Pentanitrocellulose retten, so muss man die Eder'sche Classification fallen lassen und die vorliegende Schiessbaumwolle als eine Endekanitrocellulose ansehen. Die Zusammensetzung des dieser in geringer Menge beigemengten löslichen Theiles kann nicht zur Entscheidung herangezogen werden; bis das Gegentheil bewiesen ist, fasst man auch ihn mit grösserer Wahrscheinlichkeit als einheitlichen Körper auf.

B. Während bei dem Verhältniss der Gewichtsmengen der Schwefelsäure und der Salpetersäure gleich $^1/_4 : 1$ das Maximum des erreichbaren Nitrirungsgrades liegt, sinkt der letztere rapid, wenn diese Grenze der Schwefelsäuremenge unterschritten wird. Versetzt man die Salpetersäure mit einem Zehntel ihres Gewichts conc. Schwefelsäure, so erhält man nach 24stündiger Einwirkung ein Product, das 203,50 cc NO liefert, also noch ein cc weniger als die Pentanitrocellulose. Dieses Product ist in Ätheralkohol so gut wie unlöslich; es gab an den Ätheralkohol einmal 2,1 Proc., das andere Mal 2,25 Proc. ab. Wenn man an der Löslichkeit der Pentanitrocellulose festhalten will, so bliebe nur noch die Annahme, dass hier ein Gemenge von Hexa- und Tetranitrocellulose vorliegt und dass die Löslichkeit der letzteren im Gemisch vollständig verschwunden ist. Mindestens darf doch diese Annahme als eine höchst unwahrscheinliche bezeichnet werden. Unter dem Polarisationsmikroskop sah grade keines unter den hundert Producten, die wir unter den Händen hatten, so einheitlich aus; alle Fasern leuchteten gleichmässig schön blau auf; unangegriffene Cellulose war auch nicht in Spuren vorhanden.

Mit reiner conc. Salpetersäure hat schon Vieille nitrirt; die Wiederholung seines Versuches ergab ein Product mit 201,35 cc NO (Vieille fand 202,1 cc), welches, wie Vieille angibt, in Ätheralkohol unlöslich ist. Unter dem Polarisationsmikroskop sehen auch hier alle Fasern äusserst gleichmässig aus. Nichts spricht dagegen, dass in diesen zuletzt beschriebenen Producten eine einheitliche Pentanitrocellulose vorliegt, die allerdings in Ätheralkohol unlöslich ist.

C. Ändert man das Verhältniss der Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure im entgegengesetzten Sinne und geht man über das von 3 : 1 hinaus, so sinkt ebenfalls, wenn auch sehr langsam, der Stickstoffgehalt, wobei die Löslichkeit in Ätheralkohol steigt. Beim Verhältniss von 6 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure enthält das Product nach 2 Wochen langer Einwirkung 203,76 cc NO für 1 g, was fast genau dem Gehalt der Pentanitrocellulose entspricht; das Product enthielt 19,17 Proc. löslicher Bestandtheile, und die Analyse des Rückstandes zeigte einen Gehalt von 207,97 cc NO für 1 g; aus der Löslichkeit in Ätheralkohol, dem ursprünglichen Gehalt an Stickstoff und dem des unlöslichen Rückstandes ergibt sich nach leichter Rechnung der Gehalt des löslichen Theiles zu 187,24 cc NO; der unlösliche Theil ist also nur um weniges höher nitrirt als Pentanitrocellulose; der lösliche nähert sich seiner Zusammensetzung nach der Vieille'schen Grenze von 190 cc NO.

Weiter liess sich in dieser Richtung bis jetzt nicht vorgehen; beim Verhältniss von 8 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure

enthielt das Product nach 2 Wochen langer Nitrirung noch 4,48 Proc. unangegriffene Cellulose; geringe Mengen unangegriffener Cellulose ändern aber die Löslichkeit in Aceton wesentlich ab, so dass dasselbe auch für die in Ätheralkohol zu befürchten war.

D. Einen Beweis der Löslichkeit der Pentanitrocellulose in Ätheralkohol sieht Eder im folgenden Umstande: Löst man Collodionwolle in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 bei 60° auf, so bekommt man ein Product, welches nach Eder einen Gehalt von 13,02 und 12,84 Proc. N zeigt (der den der Pentanitrocellusose um ein geringes übertrifft) und in Ätheralkohol leicht löslich ist. Neuerdings führen auch Cross und Bevan[10]) diesen Versuch als Beweis in derselben Richtung an. Es ist aber von vornherein wahrscheinlich, dass bei der Auflösung von Körpern von so complicirtem molecularen Bau, als es die Nitrocellulosen sind, in heisser Salpetersäure und einstündiger Digestion eine tiefgreifende Änderung des Cellulosemolecüls stattfindet. Die Versuche von Eder haben wir unter Variirung der Versuchsbedingungen wiederholt; je nach der Temperatur, der Dauer des Erhitzens, der angewandten Menge Salpetersäure erhält man alle möglichen Producte, deren Stickstoffgehalt in unseren Versuchen von 157 cc bis 198 cc NO für 1 g betrug. Unter scheinbar denselben Umständen bekommt man Producte, deren Stickstoffgehalt sich bis um 10 cc NO für 1 g von einander unterscheidet. Ein Product mit 204 cc NO, welches der Pentanitrocellulose entsprechen würde, ist es uns nicht gelungen zu erhalten, doch soll bei der grossen Veränderlichkeit des Resultats bei den geringsten Abänderungen in der Versuchsanordnung die Möglichkeit, solche Producte zu erhalten, gern zugegeben werden. Die Lösung ist zuerst durch Soda fällbar; nach längerer Digestion verliert sie diese Eigenschaft. Diese Lösung kann weder die Baumwollcellulose, noch einen der gewöhnlichen Nitrocellulose ähnlichen Salpetersäureester enthalten, da beide durch Abstumpfen mit Soda ausgefällt worden wären. Wenn auch der Zustand der Nitrocellulose in dieser Lösung und die Umwandlungen, die sie dabei erleidet, uns unbekannt sind, so ist doch so viel sicher, dass der Vorgang ein complicirter ist. Die Unterscheidung zwischen den unter vorhergehender Auflösung der Kohlehydrate erhaltenen Nitrirungsproducten (den Xyloidinen) und denen, die nicht in Lösung waren (den Pyroxylinen) ist bei der unübersehbaren Zahl der auf diesem dunklen Gebiete möglichen Übergänge eine wesentliche. Es kann also nur zugegeben werden, dass unter gewissen Bedingungen, unter vorhergehender Auflösung der Cellulose, eine fünffach nitrirte Cellulose erhaltbar ist, die in Ätheralkohol löslich ist; und zwar ist dies eine Modification der Pentanitrocellulose, die fürs Gesammtgebiet der Schiessbaumwolle von keiner wesentlichen Bedeutung ist. Dass diese Pentanitrocellulose im Gegensatz zu der gewöhnlichen Collodionwolle in Ätheralkohol sich so, wie Zucker in Wasser auflöst, hat schon Eder bemerkt. Es möge aber erwähnt werden, dass wir bei diesen Versuchen oft Producte mit 175 bis 178 cc NO erhielten, die in Alkohol spielend leicht löslich waren. Nach demselben Gedankengang, nach welchem „die Pentanitrocellulose“ als in Ätheralkohol löslich erklärt wird, müsste man auch die Tetranitrocellulose (177,83 cc NO) als in Alkohol löslich betrachten, während doch nach Eder selbst das Cellulosetetranitrat in Alkohol unlöslich ist. Die erhaltenen Producte sind sämmtlich in conc. Salpetersäure leicht löslich, unterscheiden sich also auch in dieser Beziehung von der gewöhnlichen Schiessbaumwolle.

E. Die jetzt folgenden Versuche zeigen, dass man auch eine in Alkohol lösliche Art Pentanitrocellulose herstellen kann. Nach Hönig und Schubert[11]) entstehen beim Verreiben von Baumwolle mit conc. Schwefelsäure Celluloseschwefelsäureester, die in Wasser löslich sind, von der allgemeinen Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$; man kann diese Körper isoliren, und mit Alkohol behandelt zersetzen sie sich unter Regenerirung von Cellulose. Es gelang ihnen, auf diese Weise eine Reihe von verschiedenen Cellulosen herzustellen, von solchen, die in Wasser unlöslich sind und der Baumwollcellulose nahe stehen, bis zu mehr dextrinartigen, in Wasser löslichen.

Verreibt man nach der Vorschrift von Hönig und Schubert Cellulose mit geringen Mengen concentrirter Schwefelsäure in einer Glasschale und versetzt das Product mit einem kalten Gemisch von 3 Th. conc. Schwefelsäure auf 1 Th. conc. Salpetersäure, so bekommt man nitrirte Producte, die schneeweiss sind, in Alkohol löslich, in Äther unlöslich und je nach der Temperatur während des Verreibens, je nach der Menge der Schwefelsäure einen wechselnden Stickstoffgehalt zeigen. Unter möglichster Beibehal-

[10]) Revue générale des matières colorantes, 1899, No. 25 (La Cellulose).

[11]) Monatshefte für Chemie Bd. 6 (1885) S. 708 und Bd. 7 S. 455; siehe auch Blondeau de Carolles, Journ. f. prakt. Chemie 32, 427.

tung derselben Bedingungen wurden Producte mit 162,96; 165,77 und 180,00 cc NO für 1 g erhalten. — Löst man dagegen die Cellulose in viel Schwefelsäure und fällt sofort mit conc. Salpetersäure, so kommt man auf höher nitrirte Producte; die Resultate sind sicherer, obwohl auch hier bei der Wiederholung der Versuche sich Abweichungen zeigen. — Etwa 2 g getrocknete Cellulose werden in 50 cc conc. Schwefelsäure gelöst und ohne Zeitverlust aus einem Scheidetrichter langsam 25 bis 30 cc conc. Salpetersäure zufliessen gelassen; die Schwefelsäurelösung wird in Eis gestellt und muss man dafür sorgen, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Ist die Salpetersäure hinzugegeben, so lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und es scheidet sich ein weicher plastischer Niederschlag aus; man lässt 12 Stunden stehen und giesst in viel Wasser, wobei ein flockiges weisses Pulver erhalten wird von folgenden Eigenschaften: es ist löslich in Aceton, Essigäther, in Alkohol und Methylalkohol, aus der alkoholischen Lösung ist es durch Wasser gelatinös fällbar; im Volumeter liefert es von 200,9 bis 202,01 cc NO*). Das Product wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. In conc. Salpetersäure ist es spielend leicht löslich. Natürlich kann aus diesen Versuchen nur der Schluss gezogen werden, dass es möglich ist, eine Art von Pentanitrocellulose zu erhalten, die man vielleicht als Pentanitrocellulosedextrin, oder als Pentanitroamyloïd bezeichnen könnte, und die in Alkohol löslich ist.

Das Ergebniss dieses Capitels, kurz zusammengefasst, lautet:

„Die durch Nitriren mit Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure entstehende Pentanitrocellulose ist in Ätheralkohol unlöslich; die Löslichkeit der in diesen Gemischen entstehenden Producte scheint erst (in Übereinstimmung mit Vieille) zu beginnen, wenn der Gehalt an Stickstoff auf etwa 190 cc NO heruntergeht. Die Annahme, dass in diesem Körper ein chemisches Individuum, die Enneanitrocellulose (C_{24}) vorliegt, ist allermindestens ebenso berechtigt, wie die Annahme einer Tetra- oder Trinitrocellulose (C_{12}) nach Eder. Durch Methoden, bei denen die Nitrocellullose bez. die Cellulose in Lösung gebracht werden, gelingt es hingegen, zu Nitroderivaten einfacherer Cellulosen zu kommen, die dem Stickstoffgehalte nach als Pentanitrocellulose anzusprechen sind und die in Ätheralkohol und sogar in reinem Alkohol löslich sind."

Das Verhalten der durch Nitriren mit verdünnten Säuren entstehenden Producte soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, jedoch genügt ein Blick auf die von Bruley[12]) gegebene Tabelle, um sich zu überzeugen, dass die Verhältnisse hier bei Weitem nicht so einfach liegen, wie es die Eder'sche oder Vieille'sche Theorie verlangen. Das Bestreben, complicirte Erscheinungen zu schematisiren und auf einfache Regeln zurückzuführen, wenn auch dadurch der Wirklichkeit Gewalt angethan wird, ist nur geeignet, die Sache zu verwirren, anstatt sie zu vereinfachen. Klarheit kann nur durch systematische sorgfältige Versuche über die Bedingungen, unter denen lösliche und unlösliche Pentanitrocellulosen entstehen, in dieses Gebiet gebracht werden.

III. Über den Einfluss des Verhältnisses zwischen den Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure auf den Nitrirungsvorgang.

Über diesen Einfluss findet sich in der Litteratur nur eine kurze Bemerkung von Vieille[13]), die so lautet: „Ein grosser Überschuss von Schwefelsäure beeinflusst hauptsächlich die Geschwindigkeit der Reaction, die sehr verkleinert wird." Die Versuche, die zum Zweck der zahlenmässigen Bestimmung dieses Einflusses angestellt wurden, erweisen die Berechtigung dieses Satzes, ebenso wie den allerdings geringeren Einfluss der relativen Mengen der beiden Säuren auf die erreichbare Nitrirungsgrenze.

Die Resultate sind in den folgenden zwei Tabellen zusammengestellt (S. 32).

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt; auf etwa 2,5 g Cellulose kam in allen Versuchen stets dieselbe Menge Salpetersäure, nämlich 30 g und je nach dem angegebenen Verhältniss wechselnde Mengen Schwefelsäure[14]); auf diese Weise ist allerdings das Verhältniss der Menge der

*) Letzterdings angestellte Versuche zeigen, dass man auf diese Weise zu noch höher nitrirten Producten (bis 220 cc NO für 1 g), die sämmtlich in Alkohol löslich sind, gelangen kann.

[12]) Mémorial des poudres et salpêtres T. VIII (1895—1896), S. 119.

[13]) Comptes rendus 1895, S. 132.

[14]) Nur beim Nitriren mit reiner Salpetersäure und mit den Gemischen, die auf 1 Th. Salpetersäure $^1/_4$ und $^1/_2$ Th. Schwefelsäure enthielten, musste, um die Cellulose mit dem Säuregemisch zu tränken, mehr Salpetersäure, also auch proportional mehr Säuregemisch genommen werden.

Tabelle I.

Temperatur 19°

(die Ausbeute bezieht sich auf 100 Theile Cellulose).

Salpetersäure	Schwefelsäure	½ Stunde		24 Stunden		3 Tage	
		cc NO pro g	Ausbeute	cc NO pro g	Ausbeute	cc NO pro g	Ausbeute
1 Theil	0	200,07	162,75	201,35	163,32	—	—
„	1/10	—	—	203,56	165,02	—	—
„	1/4	214,52	175,69	214,41	175,77	—	—
„	1/2	—	—	214,21	175,22	—	—
„	1 Theil	213,06	174,56	213,43	174,75	—	—
„	2	211,00	174,14	212,51	175,98	—	—
„	3	202,90	166,14	213,74	176,44	213,35	175,55
„	4	—	—	210,40	175,12	—	—
„	5	129,81	130,88	208,85	166,60	—	—
		unangegriffene Cellulose 25,44 Proc.		Spuren unangegriffener Cellulose			

Tabelle II.

Temperatur 19 bis 20°.

Salpetersäure	Schwefelsäure	3 Tage			8 Tage			15 Tage			30 Tage		
		cc NO pro g	Ausbeute	Unangegriffene Cellulose	cc NO pro g	Ausbeute	Unangegriffene Cellulose	cc NO pro g	Ausbeute	Unangegriffene Cellulose	cc NO pro g	Ausbeute	Unangegriffene Cellulose
1 Th.	6 Theile	201,44	162,40	0,85 Proc.	—	—	—	203,26	169,80	keine			
„	7	173,33	151,60	10,46 Proc.	—	—	—	-	—	—	-		
„	8	—	—	—	173,61	144,62	10,7 Proc.	—	—	—	186,57	152	4,48 Proc.
„	9	123,42	120,11	nicht ausgef. aber viel	—	—	—				—		—
„	10	—	—	—	86,56	65	41,12 Proc.	—	—	—	—	—	—

Cellulose zu der des Nitrirungsgemisches bei den Versuchen ein variables; aber dem ist nicht abzuhelfen, denn das umgekehrte Verfahren, das in der Beibehaltung derselben Menge des Gemisches bestände, hätte den viel grösseren Nachtheil, dass die Menge des nitrirenden Agens — der Salpetersäure — bald auf einen zu geringen Betrag heruntergegangen wäre. Das bei allen Versuchen constante Verhältniss der Menge der Cellulose zu der der Salpetersäure betrug 2,5 : 30; eine Abänderung dieses Verhältnisses im Sinne der Vergrösserung der Salpetersäuremenge ist bei den Versuchen, wo die Schwefelsäuremenge nicht zu gross ist, von keinem wesentlichen Einfluss, wie es ein directer Versuch mit dem Verhältniss 3 Th. Schwefelsäure : 1 Th. Salpetersäure zeigte; dagegen ist nicht ausgeschlossen, dass bei den Versuchen mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäure eine Vermehrung der absoluten Menge der Salpetersäure (also auch proportional hiermit des Gesammtgemisches) die Geschwindigkeit der Reaction und den erreichten Endzustand abändern würde. Versuche hierüber sind bis jetzt nicht angestellt worden. Die Versuche wurden zur Sommerzeit ausgeführt; zur Nitrirungstemperatur wurde die Temperatur der Umgebung gewählt, und diese betrug während des Tages im Mittel 19° bis 20°; in diesem Sinne ist die in der Tabelle befindliche Temperaturangabe zu verstehen. Bei den Versuchen, deren Dauer eine halbe Stunde war, wurde die Temperatur vollständig constant gehalten; dagegen war die Constanthaltung der Temperatur bei den Versuchen, die 24 Stunden und mehr dauerten, ausgeschlossen wegen der Unmöglichkeit, die Nitrirung während der Nacht zu beaufsichtigen. Bei der Nitrirung mit Gemischen, die nicht zu viel Schwefelsäure enthalten, ist der Einfluss geringer Temperaturschwankungen zu vernachlässigen. Die später anzuführenden Ver-

suche über den Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit dem Gemische von 3 Theilen conc. Schwefelsäure und 1 Theil conc. Salpetersäure zeigen, dass es gleichgültig ist, ob man bei 13 bis 15° oder bei 19 bis 20° arbeitet; der Einfluss der Temperatur steigt aber ausserordentlich an, wenn die Schwefelsäuremenge sich stark vergrössert. Einige Versuche mit dem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure auf 11 Th. Schwefelsäure sollen zur Veranschaulichung dieses Einflusses angeführt werden. Einige Versuche mit diesem Gemisch wurden im Sommer angestellt. Die Temperatur während des Tages war 19 bis 20°; nach 2 Wochen langer Nitrirung blieben von den angewandten 2,4614 g Cellulose nur 0,4062 g zurück, die einen Gehalt von nur 58 cc NO pro g zeigten und 53,31 Proc. unangegriffene Cellulose enthielten (wegen der geringen Menge Substanz sind die Bestimmungen nur ungefähre). Ein anderes Mal lösten sich 2,5092 g Cellulose nach 8 Tagen vollständig auf. Im Winter wurde der Versuch wiederholt; die mittlere Temperatur während des Tages war 13° (während der Nacht war sie viel tiefer); nach 2 Wochen langer Nitrirung gaben 8,5300 g Cellulose 12,89 g Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 188,03 cc NO und einem Cellulosegehalt von nur 3,81 Proc. Nach 24 Stunden war der Stickstoffgehalt 142,82 cc, der Cellulosegehalt 18,25 Proc. Führt man aber die Nitrirung bei 40 bis 50° aus, so löst sich die Cellulose innerhalb 3 Stunden auf.

Nicht so gross, aber doch schon recht bedeutend ist der Einfluss der Temperatur bei dem Gemisch von 7 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure; wie aus den Tabellen ersichtlich, sinkt der erreichte Nitrirungsgrad mit dem Steigen der Schwefelsäuremenge; während aber beim Gemisch 6 : 1 der erreichbare Nitrirungsgrad bei 19° 203,26 cc NO ist, kommt man mit dem Gemisch von 7 : 1 bei 13° nach einem monatlangen Einwirken auf 207,95 cc. Aus diesem Grunde haben die in der Tabelle 2 aufgeführten Zahen nur eine relative Bedeutung. Einrichtungen aber, die die Temperatur während 15 bis 30 Tagen constant zu halten und dabei diese constante Temperatur bei verschiedenen Versuchen zu variiren erlauben, müssen schon recht complicirte sein, und das schliessliche Resultat würde wohl kaum die aufgewandte Mühe belohnen. Die angestellten Versuche genügen übrigens vollständig, um den Einfluss des Verhältnisses zwischen den Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure im Grossen und Ganzen festzustellen. Die aus ihnen vollständig sicher zu ziehenden Schlüsse lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Mit der Vermehrung der Schwefelsäuremenge sinkt die Geschwindigkeit des Vorganges ausserordentlich rasch; als Maass der Geschwindigkeit soll einerseits die Zeit, während welcher der Endzustand erreicht wird, andererseits das Verhältniss des in der ersten halben Stunde erreichten Stickstoffgehaltes zu dem des Endproducts gelten. Beim Nitrirungsgemisch von $^1/_4$ Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure, ebenso wie noch bei dem von gleichen Theilen der Säuren ist der Endzustand schon während der ersten halben Stunde erreicht; bei dem Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure ist der in der ersten halben Stunde erreichte Stickstoffgehalt nur 202,90 cc an Stelle der dem Endzustand entsprechenden 213,74 cc NO; schliesslich beim Gemisch 8 : 1 ist der Endzustand nach 8 Tagen noch nicht erreicht, denn bei weiterem Liegen im Säuregemisch während eines Monats stieg der Stickstoffgehalt von 173,61 cc auf 186,57 cc NO pro g.

2. Zugleich mit der Verlangsamung des Processes verringert sich aber auch der Stickstoffgehalt des erhaltbaren höchstnitrirten Productes. Zuerst sinkt der Stickstoffgehalt äusserst langsam. Während die Gewichtsmenge der Schwefelsäure bezogen auf dasselbe Salpetersäuregewicht sich verzwölffacht (von $^1/_4$ Th. Schwefelsäure bis zu 3 Th.), ändert sich der Stickstoffgehalt nur um ungefähr 1 cc NO pro g; nachher sinkt der Stickstoffgehalt etwas rascher. Da aber der Temperatureinfluss mit der Vermehrung der Schwefelsäuremenge immer stärker wird und beim Verhältniss von etwa 10 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure eine Differenz von wenigen Temperaturgraden das Resultat gänzlich abändert, während sie beim Gemisch von etwa 3 : 1 noch keinen Einfluss ausübt, so wird auch das Bild des Sinkens des Stickstoffgehaltes mit der Vermehrung der Schwefelsäuremenge je nach der gewählten Temperatur ganz verschieden ausfallen, wenn auch die allgemeinen Züge dieses Bildes bewahrt bleiben.

3. Über ein gewisses Verhältniss zwischen den Schwefelsäure- und Salpetersäuremengen hinaus, welches bei 8 : 1 zu liegen scheint, enthält das Endproduct nach noch so langer Nitrirung stets **unangegriffene Cellulose**; man findet die als seltsam zu bezeichnende Erscheinung, dass Cellulose monatelang neben Schwefelsäure und Salpetersäure verweilen kann, ohne weder von der ersten gelöst, noch

von der zweiten nitrirt zu werden. Die Anwesenheit dieser unangegriffenen Cellulose stört das Studium der Eigenschaften dieser Producte ausserordentlich.

4. Die Anwendung eines Überschusses an Schwefelsäure hat auch einen Einfluss auf die Structur der Nitrocellulose. Bei Nitrirung mit reiner Salpetersäure oder mit einer mit nur wenig Schwefelsäure versetzten ($^1/_4$, $^1/_2$ vom Gewichte der Salpetersäure) ziehen sich die Fasern zusammen und werden viel fester; dagegen zerfällt die Cellulose beim Nitriren mit an Schwefelsäure reichen Gemischen (von 7 : 1 an) und Trocknen in ein feinfaseriges Pulver.

Noch eine Bemerkung sei gestattet über einen Widerspruch zwischen den beschriebenen Beobachtungen und den unlängst von Wyss-Naef[15]) veröffentlichten Mittheilungen über die Fabrikation der Zellstoffseide in der Fabrik zu Besançon. Diesen Mittheilungen gemäss soll die zur Darstellung künstlicher Seide nöthige ätheralkohollösliche Nitrocellulose durch 4 bis 6stündige Behandlung der Cellulose mit einem Gemisch von 85 Th. conc. Schwefelsäure und 15 Th. rauchender Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht hergestellt werden. Das Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure ist hier ungefähr 5,7, nähert sich also sehr dem von uns untersuchten Verhältniss 6 : 1; unsere Versuche ergeben aber, dass bei diesem Verhältniss noch nach 3 Tagen Spuren unangegriffener Cellulose zurückbleiben, dass also nach 4 bis 6stündiger Nitrirung der Gehalt an Cellulose noch ein recht beträchtlicher sein wird, wie bei unseren Versuchen, die wir oft mit dem Polarisationsmikroskop verfolgten, sich auch herausstellte. Die unangegriffene Cellulose leuchtet nämlich im Polarisationsmikroskop hellgelb auf. In der betreffenden Mittheilung wird aber vom „gleichmässig blauen" Aufleuchten gesprochen. Noch wichtiger aber ist es, dass das Endproduct bei der Nitrirung mit dem Verhältniss 6 : 1, das 203,26 cc NO liefert, und das keine unangegriffene Cellulose enthält, wie schon früher erwähnt wurde, nur 19 Proc. in Ätheralkohol löslicher Bestandtheile aufweist, also auf diesem Wege unmöglich eine brauchbare Collodionwolle dargestellt werden kann. Die Aufklärung dieses Widerspruchs zwischen den Herrn Wyss-Naef gemachten Mittheilungen und den von uns erhaltenen Ergebnissen wäre recht wünschenswerth.

[15]) Zts. f. angew. Chemie 1899, Heft 2; siehe auch ähnliche Mittheilungen in Revue générale des sciences, Ménégaux, 1898, 30 juillet.

5. Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit dem Säuregemisch von drei Theilen Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure.

Der Temperatureinfluss wurde speciell an diesem Gemische studirt, weil es dasjenige ist, welches im Grossen zur Fabrikation der Schiessbaumwolle dient. Die Versuche wurden auf die gewöhnliche Art angeordnet; die angewandte Cellulosemenge betrug um 2,5 g herum und differirte bei den verschiedenen Versuchen nur in den Milligrammen. Das Säuregemisch bestand aus 30 g Salpetersäure (1,52) und 90 g Schwefelsäure (1,84). Die Dauer der Versuche konnte nicht gut 7 Stunden überschreiten, da die Temperatur während der ganzen Nitrirung beaufsichtigt werden musste. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die angegebene Ausbeute bezieht sich auf 100 Theile angewandter Cellulose; der angegebene Celluloseverlust berechnet sich in Procenten der angewendeten Cellulose aus der leicht herzuleitenden Formel

$$100 - b\,(1 - 0{,}00201\,a),$$

in der b die Ausbeute aus 100 Theilen Cellulose, a die durch 1 g der erhaltenen Nitrocellulose entwickelte Anzahl cc NO (red. auf 0° und 760 mm) ist.

Gemäss den aufgeführten Versuchen lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure zu folgenden Sätzen formuliren:

1. Mit dem Steigen der Temperatur vergrössert sich die Geschwindigkeit des Vorganges bedeutend; bei 0° ist der während der ersten halben Stunde erreichte Nitrirungsgrad nur 170,75 cc; bei gewöhnlicher Temperatur ist er schon 202,90 cc, bei 40° ist der höchste bei dieser Temperatur erhaltbare Stickstoffgehalt schon in der ersten halben Stunde erreicht; bei 80° findet dies schon in der ersten Viertelstunde statt.

2. Der erreichbare Nitrirungsgrad sinkt etwas, wenn man von der gewöhnlichen Temperatur zu der von 40° übergeht (von 213,5 auf 208,5), bleibt aber dann bei weiterem Steigen der Temperatur auf 60° und 80° so gut wie constant.

3. Der Haupteinfluss ist aber der auf die Ausbeute; mit steigender Temperatur löst sich immer mehr vom Producte im Säuregemisch auf. Der Vorgang besteht aber nicht in einer directen Auflösung der Cellulose; vielmehr geht zuerst die Cellulose quantitativ und rasch in Nitrocellulose über,

Zeit	0°			10°			15°			19°			40°			60°			80°		
	cc NO pro g	Ausbeute	Cellulose-Verlust	cc NO pro g	Ausbeute	Cellulose-Verlust	cc NO pro g	Ausbeute	Cellulose-Verlust	cc NO pro g	Ausbeute	Cellulose-Verlust	cc NO pro g	Ausbeute	Cellulose-Verlust	cc NO pro g	Ausbeute	Cellulose-Verlust	cc NO pro g	Ausbeute	Cellulose-Verlust
1/4 Stunde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	208,57	161,23	6,52 Proc.
1/2 Stunde	170,75	152,29	Spuren	—	—	—	—	—	—	202,90	166,14	—	208,53	172,32	Spuren	208,71	169,18	1,95 Proc.	209,23	125,17	27,45 Proc.
3 Stunden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	209,18	81,52	52,76 Proc.
4 1/2 Stunden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	208,58	162,65	5,67 Proc.	—	—	—
7 Stunden	210,42	173,29	Spuren	213,25	175,78	—	213,34	175,61	—	213,45	175,56	—	208,43	169,62	1,61 Proc.	—	—	—	—	—	—

die sich dann succesive in der Säure um so schneller löst, je höher die Temperatur ist. Bei 60° ist die Nitrirung in der ersten halben Stunde vollendet, wobei der Celluloseverlust 1,95 Proc. ausmacht; der weitere Vorgang besteht in der Zerstörung der gebildeten Nitrocellulose, denn nach $4^1/_2$ Stunden ist der Celluloseverlust schon 5,67 Proc. Am besten sieht man es aber bei den Versuchen bei 80°; nach $^1/_4$ Stunde (wahrscheinlich noch früher) ist die Nitrirung vollendet, der Celluloseverlust ist 6,52 Proc.; nach $^1/_2$ Stunde beträgt der letztere schon 27,45 Proc. und nach 3 Stunden schon 52,76 Proc.

4. Mit der Erhöhung der Temperatur ändert sich die Structur der Cellulose; sie wird kurzfaserig und brüchig. Nach dem Trocknen stellt die Nitrocellulose, die durch Nitrirung bei 60° oder 80° erhalten wird, ein feinfaseriges Pulver dar.

Der Einfluss der Temperatur auf die Nitrirung mit schwefelsäurereicheren Gemischen wurde nicht systematisch studirt; doch scheint aus einigen schon früher mitgetheilten Versuchen hervorzugehen, dass derselbe im Grossen und Ganzen dem bei dem Gemisch von 3 : 1 constatirten ähnlich ist. Die Verringerung der Ausbeute und die Auflösung des Productes beim Steigen der Temperatur treten bei den schwefelsäurereichen Gemischen noch viel deutlicher hervor als bei dem Gemisch 3 : 1. Bei dem Gemisch von 11 Theilen Schwefelsäure auf 1 Theil Salpetersäure hat die Erhöhung der Temperatur um einige Grade dieselbe Wirkung, wie die um 20 bis 30° beim Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure auf 1 Theil Salpetersäure. Der Einfluss 2 auf den erreichbaren Nitrirungsgrad ist auch sicher bei den schwefelsäurereicheren Gemischen ein bedeutend stärkerer.

6. Über den Einfluss der in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf den Nitrirungsvorgang.

Über den Einfluss der in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf die Nitrirung findet sich in der Litteratur nur eine Angabe älteren Datums von Payen[15]). Nach den Resultaten dieses Autors greift eine mit Untersalpetersäure gesättigte Salpetersäure die Baumwolle stärker an, bildet aber ein schwach verpuffendes, in Ätheralkohol lösliches Product, während die von Untersalpetersäure befreite Salpetersäure

[15]) Comptes rendus 24, S. 86.

eine viel stärker verpuffende, in Ätheralkohol unlösliche Schiessbaumwolle liefert.

Die von uns über diesen Gegenstand angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Bis jetzt sind einige Versuche mit dem in der Technik angewandten Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure auf 1 Theil Salpetersäure angestellt worden; die Salpetersäure enthielt in drei aufeinanderfolgenden Versuchen 2,10 Proc., 6,43 Proc. und 12,01 Proc. Untersalpetersäure; es wurde jedesmal dieselbe Menge der Salpetersäure (nämlich 30 g Salpetersäure auf etwa 2,5 g Cellulose) genommen; auf diese Art ist allerdings die Menge der wirklichen Salpetersäure in den drei Versuchen verschieden, denn nur die Hälfte des Untersalpetersäurestickstoffs ist in der Mischung als HNO_3 vorhanden (gemäss der Reaction:

$$N_2O_4 + H_2SO_4 = SO_5NH + HNO_3);$$

diese Arbeitsweise ist aber wohl diejenige, welche im Grossen angewendet wird; es sollen aber auch Versuche nach dem rationelleren Verfahren angestellt werden, welches darin besteht, dass man von der mit Untersalpetersäure versetzten Salpetersäure so viel nimmt, dass die Gesammtmenge der im Nitrirungsgemisch wirklich vorhandenen Salpetersäure derselbe bleibt. Unter den Umständen, unter denen gearbeitet wurde, konnte im Stickstoffgehalt und in der Ausbeute der erhaltenen Nitrocellulose kein Unterschied constatirt werden, wenn die Salpetersäure einmal 2,1 Proc., das andere Mal 6,43 Proc. N_2O_4 enthielt. Erst als der Untersalpetersäuregehalt auf 12,01 Proc. stieg, stellte sich ein Unterschied heraus, indem der Stickstoffgehalt auf 210,78 cc NO pro Gramm herunterging. Der höchste Gehalt an Untersalpetersäure, der in der Praxis in der Salpetersäure vorkommen kann, darf auf etwa 6 Proc. angeschlagen werden. Aus den gemachten Versuchen kann der Schluss gezogen werden, dass jedenfalls unterhalb dieser Grenze ein Mehr oder Weniger an Untersalpetersäure auf die Ausbeute und den Stickstoffgehalt des Nitrirungsproductes von keinem wesentlichen Einfluss ist; selbstverständlich ist es vortheilhaft, eine möglichst wenig Untersalpetersäure enthaltende Salpetersäure anzuwenden, da die Untersalpetersäure für Nitrirungszwecke nur die Hälfte des Werthes der Salpetersäure besitzt. Übrigens muss bemerkt werden, dass unsere Versuche mit vollständig von Fett befreiter Cellulose ausgeführt und dass Stabilitätsproben bis jetzt noch nicht angestellt worden sind.

7. Über das Verhalten der Nitrocellulose im polarisirten Licht.

Über das Verhalten der Nitrocellulosefaser im polarisirten Licht finden sich in der Litteratur Angaben, die von einander stark differiren. Schon in Muspratt's Chemie (1869) findet sich die Angabe, nach der die Schiessbaumwolle unter dem Mikroskop, im polarisirten Licht betrachtet, keine oder schwache Farben zeigt, während die Fasern der Baumwolle sehr hell sind und das schönste Farbenspiel zeigen. In Guttmann's „Industrie der Explosivstoffe“ wird im Gegentheil angeführt, die gewöhnliche Baumwolle sei, im polarisirten Lichte betrachtet, farblos, die Schiessbaumwolle irisire; und an einer anderen Stelle desselben Werkes (Seite 499) wird die Beobachtung Chardonnet's mitgetheilt, wonach die Tetra- und Pentanitrocellulose oder ein Gemisch derselben sich im polarisirten Licht wesentlich von den höheren oder niedrigeren Nitrirungsstufen unterscheiden soll. Schliesslich veröffentlichte Morton Liebschütz[16]) Beobachtungen, nach welchen die Hexanitrocellulose am grösseren Glanz der Fasern und ihrer schiefergrauen Farbe, die Pentanitrocellulose an der blauen und die Tetranitrocellulose an der gelben Farbe der Fasern zu erkennen seien.

Die zahlreichen Nitrirungsproducte, die im Laufe dieser Arbeit erhalten wurden, wurden stets, falls sie überhaupt noch die faserige Structur der Cellulose beibehalten hatten, unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind die folgenden:

a) Die höchstnitrirten Producte, die durch Nitrirung mit dem Gemisch concentrirter Säuren erhalten werden, erscheinen im polarisirten Lichte hell- oder dunkelblau; die Unterscheidung zwischen allen den Producten, die ihrem Stickstoffgehalte nach zwischen Penta- und Hexanitrocellulose zu stehen kommen, ist unmöglich, obwohl das Leuchten entschieden mit dem Steigen des Stickstoffgehaltes zwischen diesen Grenzen immer schwächer wird. Die Beobachtung von Morton Liebschütz über die schiefergraue Farbe der Hexanitrocellulosefasern konnte nicht bestätigt werden. Es sind allerdings graue oder gar nicht aufleuchtende, im verdunkelten Felde kaum sichtbare Fasern oft beobachtet worden, doch stand ihre Häufigkeit in keiner directen Beziehung zur Höhe des Stickstoffgehaltes, wie es bei der Annahme der Rich-

[16]) Moniteur scientifique 1891, 119.

tigkeit der Morton Liebschütz'schen Beobachtung hätte sein sollen; das in dem Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid entstehende Product, das 221,5 cc NO liefert, also nahezu Hexanitrocellulose ist, zeigte rein blaue und fast gar keine graue Fasern; dagegen waren bei den durch Nitrirung mit auf 60 bis 80° gebrachtem Salpeterschwefelsäuregemisch entstehenden Producten, deren Gehalt nur etwa 208 cc NO pro Gramm war, die meisten Fasern grau. Man muss sich eben stets vergegenwärtigen, dass die Farbe im polarisirten Licht nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der physikalischen Structur der Faser abhängt. Die Baumwollfaser mit ihrem spiralförmigen Bau ist für Beobachtungen im polarisirten Licht ein nicht gerade günstiges Object; die Dicke der durchstrahlten Schicht und die Zahl der Brechungen, die der Lichtstrahl erleiden muss, sind von Stelle zu Stelle verschieden. Die Baumwollfaser selbst leuchtet im polarisirten Lichte hellgelb-roth auf, doch finden sich hie und da Stellen, die mit einer davon verschiedenen Farbe leuchten; man darf daher auch bei der Nitrocellulose kein vollständig gleichmässiges und gleichartiges Feld erwarten. Beim Nitriren der Cellulose mit reiner conc. Salpetersäure ohne Schwefelsäurezusatz verschwindet die Spiralform der Fasern zum grössten Theil; die Fasern ziehen sich zusammen, verdicken sich und nähern sich mehr einer regelmässigen Cylinderform; theilweise dadurch erklärt es sich, dass sämmtliche Fasern der auf die letzte Art erhaltenen Nitrocellulose ihrer ganzen Länge nach vollkommen gleichmässig blau erscheinen. Dennoch ist auch bei den anderen Producten der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Ausschlaggebende, und das hellblaue Aufleuchten ist für die der Pentanitrocellulose nahe liegenden Producte sehr charakteristisch.

Bei der Nitrirung mit Säuregemischen, die sehr viel Schwefelsäure enthalten, entstehen nach nicht zu lange dauernder Einwirkung Gemische von nitrirter und noch intact gebliebener Cellulose. Bei der Untersuchung solcher Gemische stellte es sich heraus, dass die Gegenwart auch nur von Spuren unangegriffener Cellulose sich unter dem Polarisationsmikroskop nachweisen liess; die unangegriffene Cellulose wird an ihrem hellgelben bis röthlichen, sehr intensiven Aufleuchten im Gegensatz zum wenig intensiven, blauen Aufleuchten der Pentanitrocellulose erkannt. Dagegen lassen sich aus der Zahl der hellgelben Fasern keine Schätzungen über die Menge der unangegriffenen Cellulose machen. Ist der Gehalt an Cellulose etwa 5 Proc., so erscheint schon ein grosser Theil des Feldes gelb gefärbt, und bei einem Gehalt von 10 bis 15 Proc. werden die Polarisationserscheinungen der nitrirten Fasern schon vollständig verdeckt. Im Verlaufe dieser Arbeit wurde dieses Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop zum Verfolgen der Nitrirung und zur qualitativen Prüfung auf unangegriffene Cellulose stets mit grossem Vortheil benutzt.

Über Producte, die ihrem Nitrirungsgrade nach unterhalb der Pentanitrocellulose stehen und zugleich von Cellulose frei sind, hatten wir keine Gelegenheit, Beobachtungen anzustellen.

Quantitative Bestimmung unveränderter Cellulose in der Nitrocellulose.

Im Verlaufe dieser Arbeit, insbesondere bei der Untersuchung der in sehr schwefelsäurereichen Nitrirungsgemischen entstehenden Producte, wurde oft die Nothwendigkeit empfunden, die Menge der unangegriffenen Cellulose, die der Nitrocellulose beigemengt war, quantitativ bestimmen zu können. Die ersten Versuche wurden nach der in der Litteratur beschriebenen Methode (Behandlung mit gesättigter Schwefelnatriumlösung) angestellt, führten jedoch zu keinem befriedigenden Resultate. Die Zersetzung durch kochende Na_2S-Lösung geht ziemlich langsam vor sich und man hat nie die Sicherheit, dass der Vorgang zu Ende ist; führt man die Analyse genau nach der in der Litteratur gegebenen Vorschrift[17]) aus, so enthält der Rückstand stets noch Nitrocellulose und im Nitrometer entwickelt sich stets Gas; ausführliche Studien wurden allerdings über diese Methode nicht angestellt, da sich auf anderem Wege ein sichereres, schneller auszuführendes Verfahren ausarbeiten liess.

Auch die jetzt zu beschreibende Analysenmethode beruht auf der Zerstörung der Nitrocellulose mittels eines alkalischen Reductionsmittels, das die Cellulose intact lässt; als solches wird eine Auflösung von Natriumäthylat in Alkohol angewendet. Die Zersetzung der in Ätheralkohol gelösten Collodionwolle durch alkoholische Kalilauge hat Eder beobachtet, doch sollen schon Hess und Schwab vor ihm (i. J. 1877, siehe Guttmann's Lehrbuch) diese Wirkung constatirt haben. Die Wirkung des Natrium-

[17]) Z. B. in Guttmann's Industrie der Explosivstoffe.

Äthylats in alkoholischer Lösung auf Nitrocellulose scheint bis jetzt nicht bemerkt worden zu sein; gleich dem Äthylat wirkt auch das Natrium-Methylat und sogar, wenn auch langsamer, das Natriumamylat. Die Wirkung der alkoholischen Lauge, ebenso wie der letzterwähnten Körper auf die Schiessbaumwolle ist, wenn diese nicht vorher in einem Lösungsmittel aufgelöst ist, nur eine geringe; es tritt eine Zersetzung ein, die aber langsam und unvollständig vor sich geht. Löst man dagegen die Schiessbaumwolle in Aceton auf und gibt alkoholisches Natrium-Äthylat (oder auch alkoholische Natronlauge) hinzu, so ist die Zersetzung eine momentane, wobei sich ein rothbrauner, in Wasser löslicher Körper abscheidet. Bei der gelatinösen Natur der Auflösungen der Schiessbaumwolle in Aceton hat dieses Verfahren den Nachtheil, dass sich leicht durchsichtige, aber noch nicht völlig zergangene Klumpen bilden, die nur an der Oberfläche angegriffen werden, während ins Innere die Wirkung sich nicht fortpflanzen kann. Man verfährt daher so, dass man zuerst eine Mischung von Aceton und alkoholischem Natrium-Äthylat herstellt und in diese die Schiessbaumwolle einträgt. Die Zersetzung ist eine momentane und vollständige; decantirt man vom rothbraunen Niederschlag ab und versetzt mit Wasser, so entsteht (unter der Voraussetzung, dass die Nitrocellulose keine unveränderte Cellulose enthielt, worauf sich die obige Beschreibung bezieht) eine vollständig klare gelblich-rothe Lösung.

Der dabei entstehende Körper ist das Natriumsalz einer organischen Säure und soll später auf seine Natur, ebenso wie auf seine Beziehungen zu der von Will[18]) entdeckten Oxybrenztraubensäure untersucht werden.

Von dieser Thatsache ausgehend, liess sich ein Verfahren zur Trennung der Cellulose von Nitrocellulose ausarbeiten, das im Nachfolgenden beschrieben werden soll.

In 100 cc gewöhnlichen Alkohols werden etwa 2 bis 3 g metallisches Natrium gelöst (die Verhältnisse sind für etwa 5 g Nitrocellulose angegeben, wobei die 2 bis 3 g Na schon einen bedeutenden Überschuss darstellen), und, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig klar ist (wegen etwaiger Verunreinigungen des Natriums) abfiltrirt; dazu werden 100 cc Aceton gebracht; von den erhaltenen 200 cc werden 50 cc für einen später zu erläuternden Zweck aufbewahrt, die übrigen 150 cc in eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyer gebracht und die abgewogene Cellulosemenge eingetragen. Die Wirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf etwa 40 bis 50° unterstützt, wobei von Zeit zu Zeit umgerührt oder geschüttelt wird; nach 20 bis 30 Minuten langer Einwirkung ist die Reaction vollendet, man lässt absitzen und decantirt die braunrothe Acetonäthylatflüssigkeit durch ein Filterchen ab. Der Niederschlag wird mit Alkohol zur Entfernung geringer Mengen der durch Condensation zwischen Aceton und Natriumäthylat entstehenden Producte befeuchtet und der Alkohol abdecantirt; nun wird der Niederschlag mit Wasser behandelt, wobei sich der braune Körper auflöst; man filtrirt ab, bringt den Rückstand aufs Filter und wäscht mit heissem Wasser, dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben ist, aus. Ist die Menge der unangegriffenen Cellulose beträchtlich und kommt es nicht auf die äusserste Genauigkeit an, so kann man sich mit dieser ersten Behandlung begnügen; die zurückgebliebene Cellulose entwickelt jetzt bei richtiger Ausführung im Nitrometer keine Spur von Gas, zeigt aber immer noch eine starke Diphenylaminreaction, was auf Spuren von Nitrocellulose hindeutet; in der That umhüllt der sich massenhaft bildende rothbraune Körper die Fasern, so dass bei der ersten Behandlung hie und da eine Faser der Einwirkung des Gemisches entgeht. Sind daher nur Spuren von unangegriffener Cellulose in der zu analysirenden Nitrocellulose vorhanden, oder will man vollständig sicher gehen, so unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung. Der Rückstand wird ein paarmal mit Alkohol nachgewaschen, um das Wasser zu verdrängen, dann zweckmässig mit den 50 cc des Acetonäthylatgemisches, die aufbewahrt blieben, vom Filter in eine Porzellanschale abgespült; es wird nochmals etwa 15 Minuten lang auf 40 bis 50° erwärmt, durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser und dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben wird, gewaschen, bei 100° getrocknet und wieder gewogen. Die jetzt zurückbleibende Cellulose entwickelt im Nitrometer auch nicht die geringste Spur Gas und gibt mit Diphenylamin nur eine geringe Bläuung, was bei der ungeheuren Empfindlichkeit dieser Reaction auf solche Spuren von Nitrocellulose hindeutet, die vollständig zu vernachlässigen sind.

Die erhaltene Cellulose ist im feuchten Zustande fast vollständig farblos, mit nur einem sehr geringen, kaum zu merkenden Stich ins Gelbliche; diese minimale Färbung rührt wahrscheinlich davon her, dass die

[18]) Berliner Berichte 24, 400.

Cellulose eine gewisse Zeit lang in der braunrothen Acetonäthylatmischung verweilen musste; dass diese Färbung auf das Resultat keinen Einfluss haben kann, ist selbstverständlich; irgend welche stärkere Färbung der Cellulose ist ein Zeichen, dass bei der Ausführung der Analyse irgendwo gefehlt wurde. Bringt man auf das Filterchen 0,1 mg Chlorkalk in etwas salzsaurem Wasser, so wird die Färbung zerstört und man erhält eine schneeweisse Cellulose. Es wird eine 1 bis 3proc. Salzsäure angewendet, zu der man auf je 100 cc 2 mg Chlorkalk hinzugibt, und mit 5 cc dieser Mischung wird die Cellulose befeuchtet; nachher wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Dieses 0,1 mg hat natürlich keinen Einfluss auf die Analyse, man hat aber die Befriedigung, die Cellulose vollkommen weiss zu erhalten. Das beschriebene Verfahren lässt sich oft vereinfachen; enthält die Nitrocellulose nur geringe Mengen von Cellulose (1 bis 2 Proc.), so kann man das Erwärmen mit Acetonäthylatmischung weglassen; ein 10 bis 15 Minuten langes Stehen genügt für die erste Behandlung, doch ist in diesen Fällen die Nachbehandlung, wie schon bemerkt wurde, nothwendig. Auch in den Fällen, wo viel Cellulose zugegen ist, kann das Erwärmen durch ein 3 bis 4stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt werden; bei der Nachbehandlung muss aber erwärmt werden.

Alle Zahlenangaben über unangegriffene Cellulose, die in dieser Arbeit sich finden, sind nach dieser Methode erhalten worden; die Resultate stimmen untereinander auf 0,1 bis 0,2 Proc. An einer Nitrocellulose wurden 6 Bestimmungen nacheinander ausgeführt; erhalten wurde: 18,65; 18,47; 18,68; 18,09; 18,53 und 18,41 Proc.; ausser der vierten Bestimmung, bei der sich vielleicht irgend ein Fehler eingeschlichen hat, stimmen die Analysen recht gut untereinander; in einem anderen Falle wurde erhalten 0,85 Proc. und 0,74 Proc. unveränderter Cellulose. Wegen der unvermeidlichen Analysenfehler und insbesondere der nicht vollständig genauen Operation des Trocknens des Filterchens bei 100° können die Resultate nur dann sehr gut stimmen, wenn die am Schlusse abzuwägende Cellulose mindestens 0,2 g beträgt; man wird daher, wenn möglich, bei geringem Cellulosegehalt entsprechend mehr Nitrocellulose zur Analyse verwenden.

Die Erfahrungen mit dieser Methode wurden meistens mit Schiessbaumwollen gemacht. Bei den Collodionwollen könnte man daran denken, das Aceton durch Äteralkohol, in dem die Collodionwolle löslich ist, zu ersetzen. Doch ist es viel zweckmässiger, auch hier das Aceton beizubehalten; die Reaction verläuft in Aceton vollständig, und die Nitrocellulose verwandelt sich direct in den in Wasser löslichen Körper; dagegen verläuft die Reaction in Ätheralkohol stufenweise, es bildet sich zuerst eine Reihe von Producten, die in Alkohol löslich, aber in Wasser unlöslich sind; die Ausführung der Analyse ist daher schwieriger, umständlicher und weniger sicher.

Der Ersatz des alkoholischen Natriumäthylats bei dieser Reaction durch alkoholische Natronlauge (oder Kalilauge) würde manche Nachtheile haben; in 95 proc. Alkohol löst sich Ätznatron bekanntlich nur schwierig und langsam auf, und auf Zusatz von Aceton fällt ein Theil aus der Lösung aus. Die Auflösung von 2 bis 3 g Natrium nimmt dagegen nur einige Minuten in Anspruch; ein grösserer Zusatz von Wasser zum Alkohol, welcher die Auflösung des Natriumhydroxyds erleichtert, beeinträchtigt aber die Reaction. Die Bestimmung der unveränderten Cellulose lässt sich aber dennoch, wenn auch nicht bequem, mit alkoholischer Natronlauge und Aceton ausführen, was der Vollständigkeit wegen hier bemerkt sein möge.

Es sei noch bemerkt, dass durch besondere Versuche festgestellt wurde, dass das Äthylatacetongemisch auf Cellulose keine Wirkung hat, und dass das Gewicht der letzteren auch nach mehrstündiger Behandlung unverändert bleibt.

Es ist nützlich, von vornherein eine Vorstellung über den Gehalt der Nitrocellulose an Cellulose zu besitzen; erstens, weil sich danach die abzuwägende Menge Nitrocellulose richtet; zweitens, weil im Falle eines sehr geringen Gehaltes das Verfahren sich vereinfachen lässt. Man kann sich dazu des Polarisationsmikroskops bedienen, oder noch einfacher des Verhaltens der Schiessbaumwolle gegenüber dem Aceton. Eine in Aceton vollständig lösliche Nitrocellulose kann nur solche Spuren von Cellulose enthalten, die kaum einer analytischen Bestimmung fähig sind; steigt der Cellulosegehalt nur auf etwa 0,85 Proc., wie in einem unserer Versuche, so äussert sich dies schon an der Erschwerung der Löslichkeit in Aceton; das meiste löst sich auf, es bleiben aber Fasern, die nur aufquellen, und als solche in der Flüssigkeit herumschwimmen. Beträgt der Cellulosegehalt 5 bis 10 Proc., so bleibt schon ein bedeutender Theil der Nitrocellulose ungelöst. Die Methode ist auf alle in Aceton ihrer Natur nach (abgesehen von der Verhinderung durch die unangegriffene Cellulose) lösliche Nitrocellulosen, also insbeson-

dere auf alle in der Praxis vorkommenden, anwendbar.

Was ihre Brauchbarkeit für in Aceton unlösliche Nitrirungsproducte betrifft, so wurde darüber bis jetzt nur ein einziger Versuch angestellt. Nach Vieille entstehen bei Nitrirung mit verdünnteren Salpetersäuren Producte, die in Aceton ebenso wie in Ätheralkohol unlöslich ist. Einer seiner Versuche wurde wiederholt, wobei die Nitrirung mit einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,460 bei 15° geschah; die Dauer der Nitrirung wurde zu 7 Tagen gewählt; das Product ergab 118,06 cc NO (Vieille fand 122,7 cc) und war wirklich in den genannten Lösungsmitteln unlöslich. Die Auflösung dieses Productes im Äthylatacetongemisch geschah sehr langsam und erst nach einigen Stunden war sie vollständig, was die Abwesenheit unveränderter Cellulose erweist. Die Methode scheint daher auch in diesen Fällen, wenn auch nicht so leicht, anwendbar zu sein. Allerdings können erst weitere Erfahrungen mit solchen Nitrocellulosen, die cellulosehaltig sind, darüber entscheiden.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.